Über
teilweise acylierte Zucker.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von

Hartmut Noth

aus Berlin.

Tag der Promotion: 31. Juli 1917.

Berlin 1917.
Buchdruckerei Arthur Scholem, Berlin SW 19,
Beuthstraße 6.

Referenten:

Prof. E. Fischer.
Prof. S. Gabriel.

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde aufgenommen in die Sitzungsberichte der Kgl. Preußischen Akademie der Wissenschaften 1916, S. 1294f., Sitzung der physikalisch-mathematischen Klasse vom 21. Dezember.

Einleitung.

In einer Abhandlung über die mehratomigen Alkohole gab M. Berthelot 1858 einen Überblick über die Entwicklung seiner théorie des alcools polyatomiques[1]). Aufmerksam geworden durch die große Ähnlichkeit der Bildungs- und Spaltungsverhältnisse der Alkylester und Fette[2]), fand er, daß das Glycerin mit ein und derselben Säure drei Reihen neutraler Verbindungen zu bilden vermöge. Er zog daraus den Schluß[3]), daß das Glycerin zum Alkohol in denselben Beziehungen stehe, wie die Phosphorsäure zur Salpetersäure, und bezeichnete es als alcool triatomique[4]). Bald nach der damals überraschenden Einbeziehung der „matières sucrées" in dieses Erscheinungsgebiet[5]) dehnte Berthelot den Begriff Alkohol aus auf jede Substanz, die imstande sei, „mit Säuren neutrale Verbindungen zu liefern, die von den Salzen verschieden, und den Estern analog seien"[6]). Als Beweis dafür, daß die matières sucrées als mehratomige Alkohole aufzufassen seien[7]), forderte diese Definition die Darstellung neutraler Acylzucker von Esternatur. Berthelot beschrieb solche, fast gleichzeitig mit vielen Mannit-Fettsäurederivaten[8]) in Gestalt einer Anzahl neutraler Verbindungen der Glucose mit Essig-, Butter-, Stearin- und Benzoesäure[9]). Später erhielt er auch saure Zucker-tartrate und -citrate[10]).

---

[1]) Ann. chim. (3) **52**, 428 (1858).

[2]) Chevreul (Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale); Pelouze; Berthelot, Ann. chim. (3) **41**, 216 f., 315 (1854); Compt. rend. **38**, 668 (1854).

[3]) Ann. chim. (3) **41**, 319 (1854); Compt. rend. **38**, 672 (1854).

[4]) Compt. rend. **42**, 1114 (1856), Ann. chim. (3) **47**, 298 (1856).

[5]) Compt. rend. **38**, 673 (1854); **41**, 452 (1855); **42**, 1111 (1856); Ann. chim. (3) **47**, 299 (1856).

[6]) Compt. rend. **42**, 1114 (1856); Ann. chim. (3) **47**, 298 (1856); Chim. org. I, **87**, 431 (1860).

[7]) Ann. chim. (3) **47**, 299 (1856); Compt. rend. **42**, 1111 (1856). Er hielt sie für sechsatomige Alkohole (Chim. org. 1860, Bd. II, 275) und teilte sie auf Grund ihrer Stabilität in 2 Gruppen: combinaisons mannitiques et sucres proprement dits [Compt. rend. **42**, 1111 (1856); Ann. chim. (3) **47**, 300 (1856); Chim. org. II, 9 (1860).]

[8]) Compt. rend. **42**, 1113 (1856).

[9]) Compt. rend. **41**, 455 (1855); Ann. chim. (3) **60**, 937 (1860).

[10]) Compt. rend. **45**, 268 (1857); Ann. chim. (3) **54**, 74 f., 81 (1858); Ann. chim. (3) **60**, 102 (1860); s. auch Guyard, Bull. (2) **41**, 291 (1884).

Alle diese Substanzen sind in dem monographischen dritten Buch seiner „Chimie organique fondée sur la synthèse", die diese Untersuchungen abschließt, zusammengestellt[11]). Unter diesen Stoffen treffen wir die ersten teilweise acylierten Zucker.

Ähnlich wie die künstlichen Fette stellte sie Berthelot dar, indem er Gemische von entwässertem Zucker und reiner Säure ungefähr 50 Stunden bei 100—120° aufbewahrte[12]). Diese Darstellungsmethode bezeichnete er selbst als mühsam[13]), und die Reinigung, die er wie bei den Acetinen ausführte, als schwierig. Er erhielt nur schlechte Ausbeuten[14]), und erklärte sie durch die niedrige Reaktionstemperatur, die im Gegensatz zur Fettsynthese (ca. 200°), wegen der Empfindlichkeit der Zucker einzuhalten sei[15]). Infolge der zahlreicheren Hydroxylgruppen dürfte jedoch auch die vermehrte Bildung verschiedenfach acylierter und isomerer Produkte mitgespielt haben.

Da die einzelnen Substanzen für Berthelot nicht an sich, sondern nur als Bausteine für seine Theorie der mehratomigen Alkohole Interesse besaßen, wohl auch infolge Materialmangels[16]) führte er ihre Reinigung nicht genügend weit durch, so daß alle seine teilweise acylierten Zucker schlecht charakterisierte, mehr oder weniger leichtflüssige Öle, oder amorphe feste Massen blieben.

Gelegentlich eines Vergleichs dieser Acylzucker mit den entsprechenden Glyceriden[17]) betonte er das Vorhandensein wichtiger gemeinsamer Merkmale. Daneben stellte er fest, daß sie im Gegensatz zu jenen optisch aktiv, nicht flüchtig, und von außerordentlicher Bitterkeit seien. Obschon bedeutend empfindlicher als die Glyceride und Mannitanide[18]), würden sie durch verdünnte Mineralsäuren bei 100° nur langsam in die organische Säure und vergärbaren Zucker gespalten[19]), leichter aber durch alkoholischen Chlorwasserstoff in Zucker und den Säureester umgewandelt[20]). Sie reduzieren in der Wärme alkalisches Kupfertartrat, und werden durch Hefe nicht direkt vergoren[21]).

[11]) Chim. org. II 289 f. (1860).
[12]) Chim. org. II, 284.
[13]) Compt. rend. **41**, 455 (1855); Chim. org. II, 285 (er gibt dabei Vorsichtsmaßregeln an); s. auch Ann. chim. (3) **60**, 94 (1860).
[14]) Chim. org. II, 284—285; Compt. rend. **41**, 455 (1855).
[15]) Chim. org. II, 285 (1860).
[16]) s. Schützenberger, Compt. rend. **61**, 485 (1865).
[17]) Chim. org. II, 283—284 (1860).
[18]) Chim. org. II, 285.
[19]) Compt. rend. **41**, 455 (1855); Chim. org. II, 287.
[20]) Ann. chim. (3) **60**, 100 (1860); Compt. rend. **41**, 455 (1855); Chim. org. II, 288.
[21]) Compt. rend. **41**, 455 (1860).

Für die Verbindungen der Zucker mit Säuren führte Berthelot den Namen Saccharide ein[22]). Da er die Zucker damals für sechssäurige Alkohole hielt[23]), ordnete er ihre Acylverbindungen, je nach der Vereinigung mit 1, 2, 3.. bis 6 Äquivalenten Säure, in sechs Fundamentalreihen an[24]). Zur bequemen Bezeichnung derselben schuf er eine besondere Nomenklatur, und skizzierte an Hand von Beispielen eine allgemeine Systematik der acylierten Zucker[25]), in der er auch für Verbindungen eines Äquivalentes Zucker mit verschiedenartigen Säuren (gemischt acylierte Zucker), mehrerer Äquivalente Zucker mit einem Äquivalent einer mehrbasischen Säure, und von einem Äquivalent Zucker mit Säure-, Alkohol-, oder Aldehydresten zugleich Raum ließ[26]). Die Existenz einer großen Anzahl von Isomeren sah er voraus[27]).

In Hinblick auf die Empfindlichkeit der Zucker gegen energische Agentien hielt Berthelot die Frage für berechtigt, bis zu welchem Grade bei der angewendeten Darstellungsmethode der Stammzucker in der erhaltenen Acylverbindung weiterexistiere. Da diese unter dem Einfluß der acylierenden Säure entstehe, enthalte sie den Zucker entweder unverändert, oder wahrscheinlicher in einem Zustand, in den er durch den Einfluß der Säure übergeführt worden sei[28]). Mit einiger Reserve betrachtete er als solches principe sucré générateur ein Glucosan, $C_6H_{10}O_5$[29]) und leitete davon eine große Zahl künstlicher Acylzucker ab, daneben eine Reihe von Substanzen, die er als natürliche „saccharide" ansah[30]). Er hielt es für möglich, daß sich zwei Reihen von Acylzuckern entwickeln würden, deren eine von einem Glucosan, deren zweite direkt vom Zucker abzuleiten sei. Die Körper der zweiten Reihe könnten unter dem Einfluß der Wärme Wasser verlieren, und in die der Glucosanreihe übergehen[31]). Die Bestimmung der Bruttoformeln der wasserfreien Stammzucker blieb jedoch wegen der Empfindlichkeit derselben gegen Wärme sehr unsicher. Zur Bestätigung seiner Ansichten hielt schon Berthelot die Isolierung der Zucker-

---

[22]) Ann. chim. (3) 60, 94 (1860).
[23]) Chim. org. 1860, II, 275.
[24]) Chim. org. II, 271—275 (1860).
[25]) Chim. org. II, 271—275, 278; Ann. chim. (3) 54, 85—87 (1858).
[26]) Chim. org. II, 277, 306—310 (1860).
[27]) Chim. org. II, 286.
[28]) Chim. org. II, 285—286.
[29]) Chim. org. II, 272, 285; Ann. chim (3) 60, 95 f. (1860).
[30]) Chim. org. II, 276.
[31]) s. auch die Beobachtung von E. Fischer u. Ch. Rund an d. p-Brombenzoyl-glucose, Ber. d. D. chem. Ges. 49, 105 (1916).

komponente für wünschenswert; oder zum mindesten den Nachweis, daß sie in den Derivaten ihre charakteristischen Eigenschaften bewahre. Doch fehlten ihm damals die nötigen Kontrollmittel dazu [32]).

Unter den zahlreichen von Berthelot beschriebenen Körpern ist für uns eine benzoylierte Glucose von Interesse, die er auf Grund der Analysenzahlen als ein Dibenzoylglucosan auffaßte, und in unserer Schreibweise als

$$C_6H_{10}O_5 + 2C_7H_6O_2 - 2H_2O = C_{20}H_{18}O_7$$

Glucosan Benzoesäure

formuliert hätte [33]). Er erhielt die Substanz vermittels der erwähnten Darstellungs- und Reinigungsmethoden in schlechter Ausbeute und beschreibt sie als eine in Äther und Alkohol, wenig in Wasser lösliche neutrale Flüssigkeit von etwas bitterem Geschmack. Sie reduziere alkalische Kupfertartratlösung und werde durch alkoholische Salzsäure bei gelinder Wärme in Benzoesäure und Glucose gespalten. — Ihre Einheitlichkeit ist unwahrscheinlich.

Ungefähr zehn Jahre später verbesserte Schützenberger [34]) die Ausbeuten dadurch, daß er in dem Berthelotschen Verfahren den Eisessig durch Essigsäureanhydrid ersetzte. Die erhaltenen amorphen Di- und Triacetyl-glucosen [35]) versuchte er durch doppelte Umsetzung mit Saligeninnatrium zur Synthese eines salicinähnlichen Glucosids zu benutzen [36]).

Die Acetylierungsmethoden von Liebermann und Hörmann (1878) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat [37]) und von Franchimont mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink [38]) führten direkt zu den Endprodukten. Weder Schiff [39]), der mit Berthelots Eisessigmethode außer anderen Acetylderivaten auch eine Monacetyl-glucose erhalten haben will, noch Böning [40]), der gelegentlich einer Untersuchung über die Inversionsprodukte der Trehalose ähnlich Schützenberger Diacetyl- und Triacetylglucosen als amorphe, bittere Massen erhielt, noch Winter [41]), der die Lävulose nach Liebermann acetylierte,

---

[32]) Chim. org. II, 286.
[33]) Compt. rend. **41**, 456 (1855); Ann. chim. (3) **60**, 100 (1860); Chim. org. II, 293.
[34]) Schützenberger, Compt. rend. **61**, 485 (1865).
[35]) Schützenberger u. Naudin, Bull. (2) **12**, 204 (1869).
[36]) Schützenberger, Bull. (2) **12**, 200 (1869).
[37]) Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 1619 (1878).
[38]) Ber. d. D. chem. Ges. **12**, 2059 (1879).
[39]) H. Schiff, Ann. d. Chem. **244**, 25 (1888).
[40]) Diss. med. Dorpat, 1888.
[41]) Ann. d. Chem. **244**, 328 (1888).

konnten zu kristallisierten Produkten gelangen. Bei den zahlreichen Acylierungen, die in dieser Zeit ausgeführt wurden, um die Diskussion über die Aldehyd- und Oxydformel der Glucose zu fördern, wurde unter Ausschaltung der Zwischenstufen auf die Endprodukte hingearbeitet. Bei einer solchen Gelegenheit erhielten jedoch Istrati und Edeleanü[42]) eine Tetracetyl-glucose vom Schmp. 98°.

1886 übertrug E. Baumann[43]), vornehmlich zu gerichtlichen und medizinischen Zwecken die Baumsche Benzoylierungsmethode[44]) auf Alkohole und Zucker, indem er ihre wässerigen Lösungen mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelte. Da er Gemische erhielt, deren Zusammensetzungen sich in Qualität und Ausbeute als stark von den angewendeten Konzentrationen abhängig erwiesen, zog diese Veröffentlichung eine Anzahl Arbeiten, besonders von medizinischer Seite[45]), nach sich, in deren Verlauf mehrere Zwischenprodukte der Benzoylierung isoliert wurden. So beschrieb L. Kueny[46]) kristallisierte Tribenzoyl- bzw. Tetrabenzoyl-glucosen. (Schmp. > 80°, bzw. 125—141°.) Ihre Einheitlichkeit erscheint jedoch nicht genügend gesichert. Die optischen Verhältnisse untersuchte Sorokin[47]). Zu gleicher Zeit versuchte Zd. H. Skraup[48]) durch Einwirkung von Phenylhydrazin bzw. Oxydationsmitteln auf die Pentabenzoyl-glucosen die Frage nach der Aldehyd- oder Oxydstruktur der Glucose zu entscheiden. Indem er die Methode auf die Lävulose übertrug, gelangte er unerwarteterweise zu einem kristallisierten Fructose-tetrabenzoat vom Schmp. 108°[49]). Später erhielt er gemeinsam mit R. Kremann[50]) durch Erwärmen einer ätherischen Lösung der Acetonitro-galactose mit pulverisiertem Silbernitrat und Natriumdraht eine Tetracetyl-galactose. Es glückte jedoch nicht, diese Methode auf den Traubenzucker zu übertragen. Erst E. Fischer vermochte mit K. Delbrück[51]) und K. Heß[52])

---

[42]) vgl. Chem. Centrbl. 1892, I, 624.
[43]) Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 3218 (1886).
[44]) Ber. d. D. chem. Ges. **17**, 2549 (1884).
[45]) Wedensky, Z. f. physiol. Chem. **13**, 123 (1889); L. von Udranszky u. E. Baumann, Ber. d. D. chem. Ges. **21**, 2744 (1888); K. Baisch, Z. f. physiol. Chem. **18**, 193 (1894); u. a. m.
[46]) Z. f. physiol. Chem. **14**, 345 (1890).
[47]) J. f. prakt. Chem. **37**, 311 (1888).
[48]) Monatsh. f. Chem. **10**, 402 (1889).
[49]) Zd. H. Skraup, Monatsh. f. Chem. **10**, 397 (1889).
[50]) Zd. H. Skraup u. R. Kremann, M. f. Chem. **22**, 1048 (1901); **23**, 487 (1902).
[51]) E. Fischer u. K. Delbrück, Ber. d. D. chem. Ges. **42**, 2778 (1909).
[52]) E. Fischer u. K. Heß, Ber. d. D. chem. Ges. **45**, 914 (1912).

durch Schütteln einer ätherischen bzw. acetonischen Lösung von β-Acetobrom-*d*-glucose mit Silbercarbonat und wenig Wasser zu einer einheitlichen Tetracetyl-glucose (Schmp. 118°) zu gelangen. Sie bildet eine lockere Verbindung mit Methylmagnesiumjodid, aus der sie durch Zersetzung mit Wasser leicht wieder zurückgewonnen werden kann.

Die Mehrzahl der erwähnten Untersuchungen haben gemeinsam, daß sie weniger auf das Studium teilweise acylierter Zucker an sich gerichtet sind, als vielmehr bezwecken, die Lösung einer außerhalb liegenden Hauptaufgabe, wie die Konstitutionsermittlung der Zucker (Berthelot, Skraup und andere), oder die Synthese von Naturprodukten (Schützenberger), zu fördern. Dabei bringen sie teilweise acylierte Zucker sozusagen als Nebenprodukte hervor. Wohl gingen von Zeit zu Zeit Anregungen zu einer eingehenderen Untersuchung derselben von der Pflanzenphysiologie aus (S. 15 f.), aber da die gangbaren synthetischen Methoden zu komplizierten Gemischen isomerer und verschiedenfach acylierter Produkte führten, unterblieb die Bearbeitung, da ein Erfolg von vornherein nicht hätte erwartet werden können.

Da gab Emil Fischer auf der Naturforscherversammlung in Wien 1913[53]) zugleich mit der Vermutung, daß eine Anzahl natürlicher Gerbstoffe der Tanninklasse teilweise acylierte Zucker seien, der Meinung Ausdruck, daß sich solche Stoffe vermittels der von ihm entdeckten Acetonverbindungen der Zucker und mehrwertigen Alkohole würden synthetisieren lassen[53]). In der Tat erwiesen die seither erschienenen Arbeiten binnen kurzem die Fruchtbarkeit dieser Methode. In der ersten Abhandlung[54]) wurden Acylderivate des Dulzits und Mannits beschrieben, darauf das Verfahren durch Übertragung auf Salicyl- und Anissäure[55]), Erythrit und Traubenzucker ausgedehnt[56]) (Tribenzoyl-glucose, *p*-Brombenzoyl-glucose), und schließlich auf die Gallussäure angewendet[57]). Dabei wurde durch die Gewinnung einer Monogalloyl- und Trigalloyl-glucose das physiologisch bedeutsame Gebiet der gerbstoffähnlichen, teilweise galloylierten Zucker der Synthese erschlossen.

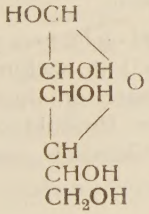
---

[53]) Emil Fischer, Ber. d. D. chem. Ges. **46**, 3282, 3285 (1913).
[54]) Emil Fischer, Ber. d. D. chem. Ges. **48**, 266 (1915).
[55]) Emil Fischer u. M. Bergmann, Ber. d. D. chem. Ges. **49**, 289 (1916).
[56]) Emil Fischer u. Ch. Rund, Ber. d. D. chem. Ges. **49**, 88 (1916).
[57]) Emil Fischer u. M. Bergmann, Sitzber. d. Berl. Akademie 1916, 570; vgl. Chem. Zentralbl. 1916, II, 132.

Theoretischer Teil.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, vermittels der Acetonverbindungen im Anschluß an die Tribenzoyl-glucose weitere, teilweise acylierte Zucker von verschiedenem Typus herzustellen, und die Methode auf die Fructose als Typus der Ketosen zu übertragen.

Beschränkt man sich auf die experimentell bequemen Benzoylverbindungen der physiologisch wichtigen *d*-Glucose, so sieht die Theorie an Strukturisomeren voraus[1]): 1 Pentabenzoyl-, 5 Monobenzoyl- und 5 Tetrabenzoyl-, 10 Dibenzoyl- und 10 Tribenzoylverbindungen, deren Zahl sich noch verdoppelt, wenn man die Stereoisomerie der α- und β-Glucose mit in Betracht zieht. War es auch von vorn-



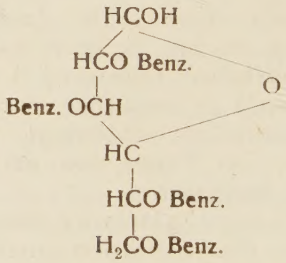
herein ausgeschlossen, diese große Zahl von Formen zugänglich zu machen, so lag es doch nahe, im Zusammenhang mit den beschriebenen Tribenzoyl-[2]) und stereoisomeren Pentabenzoyl-glucosen[3]) zu versuchen, durch Darstellung von kristallisierter Monobenzoyl-, Dibenzoyl- und Tetrabenzoyl-glucose eine Reihe von Typen von der Monacyl- bis zur Pentacylverbindung herzustellen.

Die Monobenzoyl-glucose entsteht aus der Benzoyl-diaceton-glucose, die kristallisiert erhalten wurde[4]), durch Abspaltung der beiden Acetonreste vermittels schwacher

[1]) s. E. Fischer u. H. Noth, Sitzber. d. Berl. Akad. 1916, 1295.
[2]) E. Fischer u. Ch. Rund, Ber. d. D. chem. Ges. **49**, 100 (1916).
[3]) E. Fischer und K. Freudenberg, Ber. d. D. Chem. Ges. **45**, 2725 (1912); Skraup, Monatsh. f. Chem. **10**, 395 (1889); Kueny, Zeitschr. f. physiolog. Chem. **14**, 336 (1890); Panormoff, Chem. Zentralblatt 1891, II, 853.
[4]) s. auch Emil Fischer, Ber. d. D. chem. Ges. **48**, 268 (1915).

Schwefelsäure in essigsaurer Lösung bei 70°. Dabei war es möglich, durch schrittweise Verseifung in saurer, alkoholischer oder acetonischer Lösung bei 50° als Zwischenprodukt eine Monobenzoyl-monaceton-glucose kristallisiert zu erhalten[5]). Ihre Zusammensetzung wurde dadurch erhärtet, daß sie durch Benzoylieren in die früher beschriebene Tribenzoyl-monaceton-glucose[6]) übergeführt werden konnte. Es ist zu erwarten, daß solche teilweise acylierten Acetonverbindungen, besonders, wenn die Säure nur schwach gebunden ist, sich als brauchbar erweisen werden, Komponenten in bestimmte Hydroxylgruppen zu dirigieren. Die Monobenzoyl-glucose scheidet sich besonders gut aus Aceton als Monohydrat ab. Nach dem Entfernen des sehr fest gebundenen Kristallwassers bleibt die wasserfreie Substanz als stark hygroskopische, amorphe Masse zurück. Da bei der Acetonylierung der Monobenzoyl-glucose die ursprüngliche Benzoyl-diaceton-glucose zurückerhalten wurde, kann die unveränderte Lage der Acylgruppe als gesichert gelten. Mit Phenylhydrazin gibt die Monobenzoyl-glucose in der Kälte in schlechter Ausbeute ein kristallisiertes, hellgelbes Benzoyl-glucose-phenylhydrazon vom Schmp. 146—147° (korr.), in der Wärme, anscheinend über Zwischenprodukte, Phenylglucosazon.

Die Tetrabenzoyl-glucose wurde durch Zerlegung von Benzobrom-*d*-glucose[7]) in acetonischer Lösung mit Silbercarbonat und etwas Wasser erhalten. Das entstehende analysenreine, aber amorphe Produkt zeigte Mutarotation, und ist wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Stereoisomeren.



---

[5]) J. C. Irvine u. J. P. Scott fanden [Journ. chem. Soc. **103**, 567, 571 (1913)], daß aus der Methyl-diaceton-glucose, wenn sie mit einer Lösung von 0,1% Chlorwasserstoff in 50prozentigem Alkohol auf 80° erwärmt wird, binnen 12 Stunden beide Acetonreste gleichzeitig und gleich schnell entfernt werden.

[6]) E. Fischer u. Ch. Rund, Ber. d. D. chem. Ges. **49**, 99 (1916).

[7]) E. Fischer u. B. Helferich, Ann. d. Chem. **383**, 88 (1911).

Durch Umlösen aus Ligroin, Methylalkohol oder Pyridin läßt es sich kristallisieren. Die aus hochsiedendem Ligroin erhaltene Verbindung besaß die Kennzeichen der Einheitlichkeit, und ist als freie Tetrabenzoyl-glucose anzusehen. Das aus Methylalkohol abgeschiedene Additionsprodukt ist dagegen von inkonstanter Zusammensetzung, und scheint neben Methylalkohol auch stets etwas Wasser zu enthalten. Endlich entsteht aus Pyridin eine Verbindung mit einem Molekül Kristallpyridin, das beim Erwärmen nur sehr langsam entweicht. Sie besitzt die Merkmale eines chemischen Individuums, und erscheint wegen ihrer schönen Eigenschaften zur Identifizierung der Tetrabenzoyl-glucose besonders geeignet.

Eine Dibenzoyl-glucose ließ sich über folgenden Umweg herstellen: Diaceton-glucose wurde acetyliert[8]). Von diesem Acetylderivat gelangt man durch Abspaltung des einen, leichter beweglichen Acetonrestes zu einer gut kristallisierenden Acetyl-monaceton-glucose. Wenn man diese vorsichtig mit Benzoylchlorid und Pyridin behandelt, so nimmt sie zwei Benzoylgruppen auf, und es entsteht eine Acetyl-dibenzoyl-monoaceton-verbindung. Unter Ausnutzung der leichteren Loslösbarkeit des Acetyls gegenüber den fester haftenden Benzoylgruppen gelingt es in saurer, acetonischer Lösung bei 90°, das Acetyl zugleich mit dem Acetonrest zu entfernen[9]). Vermittels Chlorbenzols, das sich hier zur Entfernung der Acetonkondensationsprodukte gut bewährt, erhält man in befriedigender Ausbeute die schön kristallisierte Dibenzoyl-glucose. Das Vorhandensein von drei Hydroxylgruppen wurde durch erschöpfende Brombenzoylierung festgestellt.

Es ist zu erwarten, daß die hier befolgte Methode sich auch in anderen Fällen bewähren wird. Vielleicht läßt sich erhoffen, auch allgemeiner durch ähnliches gleichzeitiges Arbeiten mit verschiedenen schützenden Gruppen bei passender Wahl der Unterschiede Komponenten in bestimmte Stellen, oder Stellenkombinationen funktionsreicher Körper dirigieren zu können.

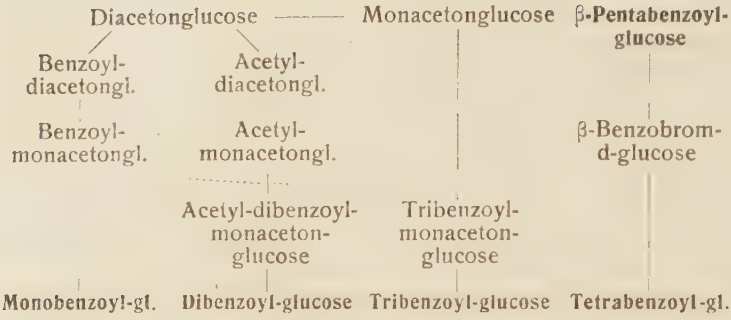
Die Wege, die zur Herstellung der Benzoyl-glucosen führten, sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt:

---

[8]) R. Behrend u. P. Roth, Ann. d. Chem. **331**, 362 (1904).

[9]) Ähnliche Unterschiede in der Bindefestigkeit der Acylgruppen dürften in zahlreichen, vollständig, aber gemischt acylierten Zuckern, wie sie namentlich von G. Zemplén u. E. D. László [Ber. d. D. chem. Ges. **48**, 915 (1915)] dargestellt wurden, auftreten.

β-d-Glucose



Die Eigenschaften der sechs kristallisierten Benzoylderivate der Glucose zeigt die folgende Tabelle. Bezüglich der von Berthelot, Baumann, Kueny u. a. beschriebenen Produkte sei es gestattet, auf die Einleitung zu verweisen.

	Schmp. (korr.)	$[\alpha]_D$ in etwa 5prozentiger alkoholischer Lösung	
		nach 10 Minuten	nach 1—6 Tagen
Monobenzoyl-glucose + H_2O .	104—106°	+ 47.3°	+49.3°
Dibenzoyl-glucose	145—146	+ 56.2	+66.7
Tribenzoyl-glucose + CCl_4 . . .	65—80 unscharf	— 81.1 rasch veränderl.	—95.3
Tetrabenzoyl-glucose + Pyridin	103—104	+ 62.1	+59.7
Tetrabenzoyl-glucose	119—120	+ 70.6	—
Pentabenzoyl-glucose α	157—177 unscharf	+107.6	in Chloroform (a. a. O.)
Pentabenzoyl-glucose β	187 unscharf	+ 23 7	in Chloroform (a. a. O.)

Infolge der Unsicherheit, die über die Struktur der Diaceton-glucose noch herrscht, ist es noch nicht möglich, für die beschriebenen Acylverbindungen außer für die Penta- und Tetraderivate, sichere Konstitutionsformeln zu geben. Mit Ausnahme der Pentabenzoyl-glucosen enthalten sie alle die reduzierende Gruppe der Glucose in freiem Zustand.

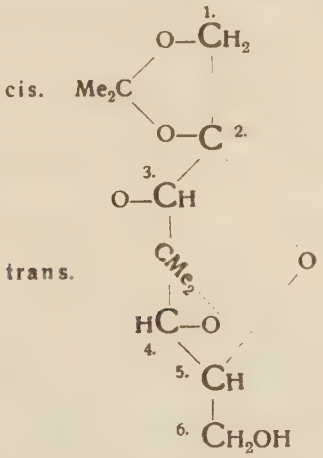
Zusammen mit seinen Mitarbeitern hat J. C. Irvine im Laufe der Jahre eine große Zahl alkylierter Zucker beschrieben. In einem zusammenfassenden Aufsatz[10]) weist er 1909

[10]) J. C. Irvine Biochem. Zeitschr. 22, 357 (1909); dort weitere Literatur.

darauf hin, daß sie zur Bestimmung der Konstitution von Disacchariden und Glucosiden vorzüglich geeignet seien. In ähnlicher Verwendbarkeit treten nun neben die Alkyl- die Acyl-glucosen. Nicht nur stellen sie selbst den bisher bekannten, teilweise substituierten Glucosen neue Typen zur Seite, sondern tragen auch dadurch, daß sie durch Verknüpfung der beiden Reihen in jeder derselben die Herstellung neuer Isomerer ermöglichen, dazu bei, das bisher der Konstitutionsermittlung und Synthese erschlossene Teilgebiet zu erweitern. Endlich erscheinen sie geeignet, in Fällen, in denen die Alkylzucker infolge der Ähnlichkeit ihrer Substituenten mit denen des Glucosids bei der Konstitutionsermittlung und Synthese versagen sollten, zu diesen Zwecken Verwendung zu finden.

Damit ist ein Plan seiner Verwirklichung nähergerückt, den Emil Fischer offenbar schon 1895 im Auge hatte, als er durch Benzoylieren des Aceton-glycerins [11]) erstmals die Acetonverbindungen der mehrwertigen Alkohole zur Synthese ihrer teilweise substituierten Derivate heranzog.

Die von der *d*-Fructose hergestellten Benzoyl-, *p*-Brombenzoyl- und Acetyl-acetonderivate kristallisierten im allgemeinen gut. Die Gewinnung reiner,



α-Diaceton-fructose nach I. C. Irvine[12]).

acetonfreier Produkte war jedoch noch nicht möglich. Durch abermalige Acylierung der auch hier bei schrittweiser Abspaltung der Acetonreste erhaltenen, gut charakterisierten Acyl-

[11]) Emil Fischer, Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1169 (1895); s. auch **46**, 3285 (1913).

monaceton-verbindungen wurden einige kristallisierte gemischt acylierte Monaceton-fructosen, darunter eine Acetyl-dibenzoyl-monaceton-fructose hergestellt[12]). Als diese, analog der entsprechenden Glucoseverbindung, verseift wurde, entstand eine amorphe, schaumige, pulverisierbare Masse, die zwar die Reaktionen einer Dibenzoyl-fructose zeigte, aber noch nicht kristallisiert erhalten werden konnte.

Besser war der Erfolg bei einigen Galloylderivaten. Die Diaceton-fructose nimmt leicht eine Triacetylgalloyl-gruppe auf. Durch gelinde alkalische Verseifung lassen sich aus dem kristallisierten Produkt, wie bei der entsprechenden Glucoseverbindung[13]), die drei Acetylgruppen abspalten. Die erhaltene Galloyl-diaceton-fructose kristallisiert gut. Ihre Acetonreste sind durch verdünnte Schwefelsäure leicht entfernbar, so daß man in guter Ausbeute zu einer Monogalloylfructose gelangt. Sie kristallisiert aus Propylalkohol in feinen Nadeln, und bildet ein erwünschtes Gegenstück zu dem einzigen, bisher beschriebenen, kristallisierten synthetischen Galloylderivat der Zuckergruppe, der Penta-(trimethylgalloyl-)β-glucose, die durch Einwirkung von Trimethylgalloylchlorid auf β-Glucose gewonnen wurde[14]). In ihrem Verhalten bei den gebräuchlichen Gerbstoffreaktionen gleicht die Monogalloylfructose durchaus der entsprechenden Glucoseverbindung[15]), unterscheidet sich aber von dieser durch die Gallertebildung mit Arsensäure[16]). Immerhin scheint, wie von E. Fischer schon früher bemerkt wurde[17]), eine Galloylgruppe nicht zu genügen, um mit einem Zuckerrest einen Gerbstoff zu bilden[18]). Vielleicht findet man in einer nach den bekannten Methoden darstellbaren Trigalloylfructose den ersten echten synthetischen, kristallisierten Gerbstoff.

Derartige teilweise acylierte Zucker wurden schon von Berthelot[19]), und in jüngster Zeit besonders von Emil

[12]) J. C. Irvine u. A. H. Hynd; Journ. chem. Soc. **95**, 1220 f. (1909); J. C. Irvine u. Ch. Sc. Garret, Journ. chem. Soc. **97**, 1277 (1910). Die Irvinesche Formel enthält die Annahme, daß die Acetonreste in der Diaceton-fructose Teile fünfgliedriger Ringe seien. Sie würde z. B. bezeichnen: die oben erhaltene Acyl-monaceton-fructose als 6-Acyl-cis-monaceton-fructose, die Acetyl-dibenzoyl-monaceton-fructose als 6-Acetyl-3,4-dibenzoyl-cis-monaceton-fructose.

[13]) E. Fischer u. M. Bergmann, Sitzber. d. Berl. Akad. 1916, 581; vgl. Chem. Zentralbl. 1916, II, 134.

[14]) E. Fischer u. K. Freudenberg, Ber. d. D. chem. Ges. **47**, 2501, 2489 (1914).

[15]) E. Fischer u. M. Bergmann, a. a. O. S. 586.

[16]) E. Fischer u. M. Bergmann, a. a. O. S. 571.

[17]) s. Anm. 16; ferner E. Fischer u. H. Noth, Sitzber. d. Berl. Akad. 1916, 1296; vgl. Chem. Zentralbl. 1917, I.

[18]) vgl. Anm. 16 u. 17; ferner vgl. S. 15. Anm. 28 u. 29.

[19]) Compt. rend. **42**, 1114 (1856); Chim. org. II, 284 (1860); Ann. chim. (3) **60**, 102 (1860).

Fischer[20]) in den Lebewesen vermutet, und sind neuerdings auch im Pflanzenreiche sicher nachgewiesen worden. In älteren Untersuchungen wird von Berthelot (1858, 1860) eine Glucocitronensäure[21]) (?), außerdem eine in unreifen Trauben vorkommende Glucoweinsäure[22]), von Buignet, Brunner und Chuard eine in unreifen Früchten beobachtete, weit verbreitete Glycobernsteinsäure[23]) erwähnt. Die Existenz der von Feist aus dem türkischen Tannin erhaltenen kristallisierten Glucogallussäure[24]) ist noch nicht gesichert[25]). Emil Fischer vermutete 1913[26]), daß die von Fridolin entdeckte[27]), kristallisierte Chebulinsäure (Eutannin), ein unvollständig acylierter Zucker sei. Er verglich sie 1916 mit einer synthetischen Trigalloylglucose[28]), aber ihre Struktur ist auch heute noch nicht völlig aufgeklärt. Das 1902 von Gilson aus dem Rhabarber isolierte, kristallisierte Glucogallin[29]) zeigt zwar die Spaltprodukte und zahlreiche Eigenschaften einer Monogalloylglucose, ist aber nach E. Fischer und H. Strauß[30]) als eine Glucosido-gallussäure anzusehen. Neuerdings sind jedoch in dem von Griebel[31]) 1910 aus Preißelbeeren isolierten Vaccinin[32]) (einer Monobenzoyl-glucose), in einem kristallisierten Bitterstoff, den Power und Salway[33]) aus der australischen Leguminose Daviesia latifolia (R. Br.) gewannen und als eine Dibenzoyl-glucoxylose erkannten, und der kurz darauf von Tutin[34]) gewonnenen isomeren

[20]) Emil Fischer, Ber. d. D. chem. Ges. **46,** 3282, 3286 (1913); **49,** 89 (1916); E. Fischer u. M. Bergmann, Sitzber. Berl. Akad. 1916, 571; s. auch F. Czapek, Biochemie d. Pflanzen 1913, Bd. I, 278.

[21]) Ann. chim. (3) **60,** 102 (1860); **54,** 81 (1858).

[22]) Ann. chim. (3) **54,** 80 (1858); s. auch Guyard, Bull. (2) **41,** 291 (1884).

[23]) Buignet, Ann. chim. (3) **61,** 305 (1861); Brunner und Chuard, Ber. d. D. chem. Ges. **19,** 603 (1886); s. auch S. . . .

[24]) Lit. s. E. Fischer u. M. Bergmann, a. a. O. S. 571, Anm. 1.

[25]) E. Fischer u. K. Freudenberg, Ber. d. D. chem. Ges. **47,** 2487 (1914).

[26]) Ber. d. D. chem. Ges. **46,** 3282 (1913).

[27]) Diss. Dorpat, 1884.

[28]) E. Fischer u. M. Bergmann, a. a. O. S. 571, 587.

[29]) E. Gilson. Compt. rend. **136,** 386 (1903); Bull. de l'ac. royale méd. de Belg. (4) **16,** 842 (1902); vgl. Chem. Zentralbl. 1903, I. 883.

[30]) Ber. d. D. chem. Ges. **45,** 3778 (1912).

[31]) C. Griebel, Z. f. Unt. d. Nahr.- u. Genußm., **19,** 241—252 (1910); vgl. Chem. Zentralbl. 1910, I, 1540.

[32]) Nicht zu verwechseln mit Claassens' Vacciniin (1870) = Arbutin (1885).

[33]) Journ. chem. Soc. **105,** 767 f., 1062 (1914); vgl. Chem. Zentralbl. 1914, I, 1891, II, 22.

[34]) Journ. chem. Soc. **107,** Jan. (1915); vgl. Chem. Zentralbl 1915, I, 882.

Iso-dibenzoyl-glucoxylose einige teilweise acylierte Zucker von gesicherter Zusammensetzung bekannt geworden [35]).

Man könnte bei der Bildung solcher Stoffe im Organismus an die Mithilfe synthetisierender Enzyme denken. Außer durch ähnliche Verhältnisse bei Estern und Glyceriden wird diese Vermutung gestützt durch Versuche von Acree und Hinkins [36]), die in einer essigsauren Glucoselösung durch Pankreatin teilweise Veresterung hervorriefen. Sie stellen weitere Versuche in Aussicht. Es wäre nützlich, die erzielten Ergebnisse durch Isolierung der reinen Produkte zu sichern.

Weiteres Material zur Frage nach der biochemischen Bildungsweise von Acylzuckern liefern die Untersuchungen von Griebel über die Bildung von Vacciniin, und von Brunner und Chuard über den Säureumsatz in reifenden Früchten. C. Griebel [31]) fand bei der Untersuchung von Preißelbeeren, die an derselben Fundstelle aber in verschiedenen Reifestadien eingesammelt worden waren, daß die Bildung von freier und glucosidisch gebundener Benzoesäure erst bei beginnender Rotfärbung der Beeren eintrat, und mit fortschreitendem Reifeprozeß zunahm. Ungefähr ein Viertel der Gesamtbenzoesäure war jeweils verestert. Im gepreßten Saft blieb der Gesamtbenzoesäuregehalt konstant, während die Veresterung noch einige Tage fortschritt, bis ungefähr die Hälfte der Gesamtbenzoesäure umgesetzt war. Brunner und Chuard [37]) nahmen nach ihren Untersuchungen an unreifen Früchten an, daß als erste Assimilationsprodukte in chlorophyllhaltigen Pflanzenteilen nicht nur Säuren (Liebig), sondern gleichzeitig auch Zucker gebildet würden. In der unreifen (chlorophyllreichen) Frucht sei die Säure anfangs gänzlich, später teilweise mit Zucker verestert (Reaktion und Geschmack der Frucht weder süß, noch stark sauer), später überwiege in den Früchten die Säurebildung (Geschmack und Reaktion sauer), und zuletzt höre infolge zunehmenden Chlorophyllmangels auch diese auf, während das vorhandene Glycosid (z. B. Glycobernsteinsäure) mit fortschreitender Reife in freie Säure und Zucker gespalten werde. (Angenehmer süßsaurer Geschmack der Frucht nach einem Gemisch von Säure und Zucker.)

Die Befunde von Griebel (Bildung des Glucosids bei fortschreitender Reife) und Brunner und Chuard

---

[35]) Vielleicht kann nach saurer Hydrolyse dieser Dibenzoyl-Disaccharide unter den Spaltprodukten eine der beschriebenen Benzoylglucosen gefunden werden; s. auch S. 13.

[36]) Amer. chem. Journ. 28, 370, 385 (1902), dort Literatur.

[37]) Ber. d. D. chem. Ges. 19, 611, 619 (1886).

(Spaltung des Glucosids bei fortschreitender Reife) scheinen stark zu divergieren. Wenn man aber berücksichtigt, daß aliphatische Säuren vorherrschend als Zwischenstadien, aromatische Säuren aber häufiger als Endprodukte des Stoffwechsels auftreten [38]), so erscheint es erklärlich, daß die Bernsteinsäure und ihre Zuckerverbindung schon am Anfang der Fruchtentwicklung, die Benzoesäure und ihr Glucoseester jedoch erst gegen den Schluß der Reife vorgefunden worden sind [39]).

Glaubt man einen teilweise acylierten Zucker entdeckt zu haben, so bleiben gewisse Schwierigkeiten der Isolierung zu überwinden. Da die gebräuchlichen Methoden, die zur chemischen Untersuchung von Pflanzenteilen dienen, auf bestimmte Einzelaufgaben eingestellt zu werden pflegen, und von teilweise acylierten Zuckern wenig bekannt war, dürften sie, sofern vorhanden, in der Regel übersehen, oder als empfindliche Körper zerstört worden sein. Vielleicht wird ihre Auffindung erleichtert durch das moderne Bestreben, bei Untersuchungen von Drogen ein Gesamtbild möglichst aller ihrer Bestandteile zu gewinnen.

Bedeutend vereinfachen läßt sich die Isolierung von mehrwertigen Alkoholen, Zuckern und ihren Acylderivaten, und ihre gleichzeitige Reinigung und Identifizierung, wenn man sie in ihre Acetonverbindungen überführt. Zu diesem Zweck wird das angereicherte Rohprodukt acetonyliert. Die Acetonverbindungen sind mit ganz anderen Löslichkeitsverhältnissen ausgestattet als die Muttersubstanzen, besitzen ein erhebliches Kristallisationsvermögen und können nach ihrer Reinigung mit Leichtigkeit in die Stammkörper zurückverwandelt werden. Wie im experimentellen Teil (S. 25 f.) ausgeführt werden wird, ist auf diese Weise der Nachweis geglückt, daß die dort beschriebene synthetische Monobenzoyl-glucose in dem amorphen Vacciniin enthalten ist, das C. Griebel (a. a. O.) in den Preißelbeeren aufgefunden und als Monobenzoyl-glucose angesprochen hat. Auch aus anderen, noch nicht abgeschlossenen Versuchen geht hervor, daß die Acetonylierungsmethode in sinngemäßer Verknüpfung mit den bisherigen Reinigungsmethoden bei der Isolierung von mehrwertigen Alkoholen, Zuckern und ihren Derivaten noch schöne Erfolge erhoffen läßt.

---

[38]) H. Euler, „Grundlagen u. Ergebnisse d. Pflanzenchemie", Bd. II, 217, 218 (1909).

[39]) Material über d. Bedeutung organ. Säuren f. d. Lebensprozeß d. Pflanze findet sich in O. Warburg, Unters. d. botan. Instituts Tübingen, Bd. II, S. 54 (1886).

Experimenteller Teil.

I. Glucose-Derivate.

Benzoyl-diaceton-glucose
$C_6H_7O_6 . (C_3H_6)_2 . C_7H_5O.$

Wie Emil Fischer erwähnt[1]), wurde diese Verbindung schon 1914 von Herrn Kâlmân v. Fodor im hiesigen Institut als Öl erhalten, das im Hochvakuum unzersetzt destillierte, dessen Analyse aber keine scharfen Zahlen gab. Die Verbindung konnte jetzt kristallisiert und dadurch rein erhalten werden.

Für ihre Darstellung werden 10 g Diaceton-glucose mit 5.7 g Chinolin und 5.5 g Benzoylchlorid im verschlossenen Gefäß bei 50—55° aufbewahrt. Allmählich scheidet sich Chinolin-hydrochlorid ab, und schließlich wird die ganze Masse fest. Nach 2½—3 Tagen wird mit Wasser und Äther bis zur Lösung geschüttelt, dann die ätherische Schicht durch sukzessives Waschen mit 2prozentiger Schwefelsäure, 2prozentiger Kaliumbikarbonatlösung und Wasser gereinigt, schließlich filtriert und unter geringem Druck verdampft. Löst man den zähflüssigen Rückstand in wenig Aceton und läßt diese Lösung langsam im Exsikkator verdunsten, so entsteht eine schwach gelbe, größtenteils kristalline Masse. Zur Reinigung löst man in etwa 70 ccm heißem Ligroin (Sp. 90°), wobei eine kleine Menge (0.5—1 g) eines gelblichen Pulvers zurückbleibt. Die Lösung wird mit etwas Tierkohle gekocht, filtriert, auf etwa ⅕ ihres Volumens eingeengt, abgekühlt und geimpft, wobei bald Kristallisation erfolgt. Bei Aufarbeitung der Mutterlauge betrug die Ausbeute an fast reinem Produkt 12.6 g oder 90 Prozent der Theorie.

Bei der Darstellung der Benzoyl-diaceton-glucose kann an Stelle des Chinolins auch Pyridin verwendet werden.

Zur Analyse war noch zweimal in derselben Weise umkristallisiert und im Hochvakuum bei 57° und 0.5 mm getrocknet.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **48**, 268 (1915).

0.1607 g Substanz: 0.3707 g CO_2 0.0977 g H_2O

$C_{19}H_{24}O_7$ (364.19) Ber. C 62.60 H 6.64

Gef. C 62.91 H 6.80

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-2.00^0 \times 1.5140}{1 \times 0.8068 \times 0.0755} = -49.6^0 \text{ (in Alkohol)}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-2.00^0 \times 1.7385}{1 \times 0.8065 \times 0.0869} = -49.6^0 \text{ (in Alkohol)}$$

Die Substanz schmilzt nach Sintern von 60° ab bei 63 bis 64° (korr.). Sie destilliert im Hochvakuum unzersetzt. Auch bei gewöhnlichem Druck kann sie in kleiner Menge destilliert werden. Sie schmeckt mäßig bitter und reduziert die Fehlingsche Lösung nicht. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, dagegen löst sie sich recht leicht in den gewöhnlichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin.

Benzoyl-monaceton-glucose
$C_6H_9O_6 . C_3H_6 . C_7H_5O.$

10 g Benzoyl-diaceton-glucose werden in 45 ccm Alkohol von 50° gelöst, mit 15 ccm 2 *n*-Schwefelsäure von 50° vermischt und 70 Minuten bei 50° aufbewahrt. Die gekühlte Lösung wird dann mit *n*-Natronlauge gegen Lackmus neutralisiert, unter geringem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Essigäther ausgekocht. Der filtrierte Essigäther hinterläßt beim Verdampfen unter vermindertem Druck eine kristallinische Masse, die zum größten Teil aus Benzoyl-monaceton-glucose besteht, aber auch noch etwas unveränderte Benzoyl-diaceton-glucose enthalten kann. Um diese zu entfernen, wird mit trockenem Äther ausgelaugt, worin die Benzoyl-monaceton-glucose sehr schwer löslich ist. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus heißem Methylalkohol erhält man ein reines Präparat. Ausbeute 6.8 g entsprechend 76 Prozent der Theorie.

Zur Analyse war nochmals aus heißem Methylalkohol umkristallisiert und unter 11 mm bei 100° getrocknet.

0.1530 g Substanz: 0.3327 g CO_2 . 0.0864 g H_2O

0.1569 g „ 0.3396 g CO_2 0.0890 g H_2O

$C_{16}H_{20}O_7$ (324.16). Ber. C 59.23 H 6.22

Gef. C 59.30 H 6.32

C 59.03 H 6.35

Für die optische Untersuchung diente die Lösung in Äthylalkohol, die aber nur ½ prozentig hergestellt werden

konnte. Infolgedessen sind die Ablesungsfehler von verhältnismäßig großem Einfluß auf den Wert der spezifischen Drehung.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+0.059^0 \times 3.8250}{2 \times 0.0191 \times 0.7944} = +7.4^0.$$

Zwei weitere Bestimmungen ergaben (für conc. = 0.535 Prozent) $[\alpha]_D^{20} = + 8.5°$ und (für conc. = 0.493 Prozent $[\alpha]_D^{14}$) $= + 7.6°$.

Die reine Benzoyl-monaceton-glucose schmilzt bei 195 bis 197° (korr.) ohne Bräunung und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

Sie ist in kaltem Wasser, Äther, Petroläther sehr schwer löslich, auch von kaltem Alkohol wird sie nur wenig aufgenommen. Viel leichter löst sie sich in der Hitze in Alkohol, Aceton, Essigäther und Chloroform. Auch von warmem Eisessig wird sie ziemlich leicht gelöst.

Verwandlung in Tribenzoyl-aceton-glucose. Die Reaktion geht unter den gewöhnlichen Bedingungen so glatt vonstatten, daß sie mit recht kleinen Mengen durchgeführt werden kann. 0.3 g Benzoyl-monaceton-glucose wurden mit 0.29 g [2.2 Mol.] Benzoylchlorid und zur Lösung mit einem Überschuß von Chinolin (0.6 g) 14 Stunden bei 60° aufbewahrt. Dabei erstarrte die Masse kristallinisch. Nachdem sie mit Wasser und Äther in Lösung gebracht worden war, wurde der abgehobene ätherische Teil mit 1 prozentiger Schwefelsäure und Wasser gewaschen, filtriert und nach Zusatz von etwas Ligroin verdunstet. Dabei kristallisierten farblose Nädelchen. Sie wurden nach dem Absaugen wieder in Äther gelöst und mit 12 prozentiger Kaliumbikarbonatlösung mehrere Stunden geschüttelt, um Spuren von Benzoylchlorid zu entfernen. Die abgehobene ätherische Schicht wurde mit Wasser gewaschen, filtriert und nach Ligroinzusatz erneut kristallisiert. Ausbeute 0.3 g oder 61 Prozent der Theorie.

Das Präparat zeigte den Schmelzpunkt 120—121° (korr.), die optischen Eigenschaften (gefunden $[\alpha]_D^{19} = - 92.0°$ in Tetrachlorkohlenstoff) und die Zusammensetzung der früher beschriebenen Tribenzoyl-monaceton-glucose [2]).

Monobenzoyl-glucose
$C_6H_{11}O_6 . C_7H_5O.$

Für ihre Darstellung kann man sowohl die Benzoyl-diaceton-glucose wie die Benzoyl-monaceton-verbindung als

[2]) E. Fischer und Ch. Rund, Ber. d. D. chem. Ges. 49, 99 (1916).

Ausgangsmaterial benutzen. Die Arbeitsweise ist die gleiche, nur geht im zweiten Falle die Reaktion etwas rascher vonstatten. Das bequemere Ausgangsmaterial bildet natürlich die Diacetonverbindung.

Man löst 15 g derselben bei 70° in 150 ccm 50prozentiger Essigsäure und fügt 150 ccm *n*-Schwefelsäure und 75 ccm Wasser von derselben Temperatur zu. Dabei scheidet sich ein Öl aus. Bewahrt man jetzt das Gemisch unter häufigem Umschütteln 4 Stunden bei 70° auf, so geht das Öl größtenteils wieder in Lösung, und die Flüssigkeit reduziert zum Schluß sehr stark die Fehlingsche Lösung. Sie wird nach dem Abkühlen mit reinem Bariumkarbonat neutralisiert, filtriert und der schlammige Rückstand sorgfältig mit Alkohol und Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird unter geringem Druck zur Trockne verdampft und mit viel Aceton ausgelaugt, wobei das Bariumacetat zurückbleibt. Beim Verdunsten des Acetons hinterbleibt gewöhnlich eine amorphe Masse. Wir haben daraus zuerst Kristalle erhalten durch Lösen in heißem Essigäther und Verdunsten im Exsikkator, wobei sich lange, weiße Strähnen bilden, die zum größeren Teil aus dem kristallisierten Hydrat der Benzoyl-glucose bestehen, aber auch etwas amorphe, wasserfreie Substanz enthalten. Bequemer zur Reinigung ist die Kristallisation aus Aceton, wobei man das kristallisierte Hydrat erhält. Dasselbe scheidet sich manchmal direkt in derben, glänzenden Kristallen ab, wenn man die obenerwähnte acetonische Lösung des Rohproduktes auf ungefähr 15 ccm einengt und längere Zeit stehenläßt. Rascher erfolgt die Kristallisation natürlich beim Impfen. Zur Reinigung der Kristalle löst man in etwa der 10fachen Menge warmem Aceton und läßt nach dem Impfen bei Zimmertemperatur stehen. Die Ausbeute an umkristallisiertem Hydrat betrug bei gutgeleiteter Operation die Hälfte der angewandten Diacetonverbindung oder 60 Prozent der Theorie.

Zur Analyse war das Präparat nochmals umkristallisiert und 4 Stunden im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

0.1520 g Substanz:		0.2862 g CO_2	0.0834 g H_2O
0.1623 g „	(nochm. umkrist.):	0.3052 g CO_2	0.0881 g H_2O
$C_{13}H_{16}O_7 + H_2O$. (302.14)		Ber. C 51.63	H 6.00
		Gef. C 51.35	H 6.14
		C 51.29	H 6.07

Zur optischen Untersuchung diente die wässerige, zum Vergleich mit den anderen Benzoyl-glucosen (S. 12) die alkoholische Lösung.

In Wasser:

nach 10 Minuten: $[\alpha]_D^{21} = \frac{+4.59^0 \times 3.1085}{2 \times 0.1542 \times 1.011} = +45.76^0$

nach 24 Stunden: $\alpha = +4.47^0$ $[\alpha]_D^{21} = +44.57^0$

Ein zweites Präparat gab nach 10 Min. $[\alpha]_D^{21} = +46.3°$, nach 24 Std. $= +44.9°$.

In Alkohol:

nach 10 Minuten: $[\alpha]_D^{20} = \frac{+1.88^0 \times 2.2312}{1 \times 0.1093 \times 0.811} = +47.32^0$

(zweites Präparat $+47.2^0$)

nach 24 Stunden: $\alpha = +1.96^0$ $[\alpha]_D^{20} = +49.34^0$

(zweites Präparat $+49.9^0$).

Das Hydrat hat keinen konstanten Schmelzpunkt, es beginnt gegen 95° zu sintern und schmilzt gegen 104—106° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich gegen 120° aufbläht und bei höherer Temperatur langsam bräunt.

Zur Bestimmung des Kristallwassers wurde im Hochvakuum bei 56° getrocknet. Dabei geht aber das Wasser sehr langsam weg.

314.4 mg verloren bei 56° und 0.2 mm binnen 6 Tagen 19.3 mg.

$C_{13}H_{16}O_7 + H_2O$ (302.14) Ber. 5.96 Prozent H_2O
Gef. 6.14 „ H_2O

Bei weiterem 10stündigem Trocknen betrug der Gewichtsverlust nur mehr 0.3 mg.

Die wasserfreie Benzoyl-glucose gab folgende Zahlen:

0.1438 g Substanz: 0.2874 g CO_2 0.0762 g H_2O
0.1141 g „ (anderer Darst.) 0.2300 g CO_2 0.0588 g H_2O

$C_{13}H_{16}O_7$. (284.13) Ber. C 54.90 H 5.68
Gef. C 54.51 H 5.93
C 54.98 H 5.77

Die wasserfreie Substanz ist amorph und hygroskopisch, während das kristallisierte Monohydrat diese Eigenschaft nicht hat. Wasserfreie Verbindung und Hydrat sind in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Sie lösen sich auch leicht in Aceton und Methylalkohol, ziemlich leicht in Alkohol, warmem Essigäther und Pyridin, dagegen schwer in Benzol, Chloroform und fast gar nicht in Äther oder Petroläther. Die wässerige Lösung reagiert neutral und schmeckt stark bitter. Die Substanz reduziert die Fehlingsche Lösung nahezu ebenso stark, wie

die entsprechende Menge Glucose. Mit alkoholischer Kalilauge gibt sie sehr bald den Geruch nach Benzoesäureäthylester.

Durch Erhitzen mit *n*-Salzsäure auf dem Wasserbade wird die Benzoyl-glucose ziemlich rasch in Benzoesäure und Traubenzucker gespalten. Schon nach ½ Stunde läßt sich Benzoesäure in reichlicher Menge nachweisen.

Bei der amorphen *p*-Brombenzoyl-glucose wurde früher[3]) die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß schon beim Erhitzen auf 100° ziemlich rasch starke Abnahme des Reduktionsvermögens eintritt und ein in Wasser sehr schwer lösliches, amorphes Produkt entsteht, das ein Molekül Wasser weniger zu enthalten scheint. Wir haben mit dem alten Präparate den Versuch mit dem gleichen Ergebnis wiederholt. Im Gegensatz dazu zeigte die kristallisierte Monobenzoyl-glucose beim mehrstündigen Erhitzen auf 100° keine wesentliche Veränderung, vor allen Dingen keine Abnahme des Reduktionsvermögens. Selbst bei zweistündigem Erhitzen auf 110—120° wurde nur die Bildung von wenig Benzoesäure beobachtet. Worauf dieser Unterschied zwischen der Benzoyl- und der *p*-Brombenzoylverbindung, die nach der Synthese die gleiche Struktur haben sollten, beruht, ist nicht klar. Man kann nur vermuten, daß das amorphe *p*-Brombenzoylderivat entweder eine andere Konfiguration hat, oder daß die darin enthaltenen Verunreinigungen katalytisch die erwähnte Veränderung hervorrufen.

Rückverwandlung in Benzoyl-diaceton-glucose. Löst man die Monobenzoyl-glucose oder ihr Hydrat in der 20fachen Menge trockenem Aceton, das 1 Prozent Chlorwasserstoff enthält, und läßt bei Zimmertemperatur stehen, so ist nach 2 Tagen das Reduktionsvermögen verschwunden. Zur Isolierung der Acetonverbindung neutralisiert man mit Silberkarbonat, verdampft das Filtrat unter Zusatz von etwas Silberkarbonat unter vermindertem Druck, extrahiert den Rückstand wieder mit trockenem Aceton und verdampft abermals. Aus dem zurückbleibenden gelblichen Öl läßt sich die Benzoyl-diaceton-glucose in sehr guter Ausbeute auf die früher beschriebene Weise kristallisiert gewinnen. Sie wurde durch den Schmelzpunkt: 62—63° (korr.) und eine Mikrodrehung: $[\alpha]_D^{20} = +47°$ identifiziert.

Verhalten der Monobenzoyl-glucose gegen Phenylhydrazin. In kalter wässeriger Lösung vereinigen sich beide zu einem Produkt von der Zusammensetzung des Hydrazons. Für dessen Bereitung werden 0.5 g Benzoyl-glu-

[3]) E. Fischer und Ch. Rund, Ber. d. D. chem. Ges. **49**, 105 (1916).

cose in 20 ccm Wasser gelöst und eine klare Mischung von 0.75 g Phenylhydrazin-hydrochlorid und 1.5 g kristallisiertem Natriumacetat in 5 ccm Wasser zugegeben. Das Gemisch färbt sich schnell gelb und wird dann trübe durch Ausscheidung eines Öles. Dieses erstarrt bei längerem Aufbewahren, schneller bei längerem Schütteln mit demselben Volumen Wasser, teilweise kristallinisch. Rascher erfolgt die Kristallisation beim Impfen. Nach Entfernen der wässerigen Lösung wird die teilweise feste Masse mit Äther gewaschen, wobei das Öl in Lösung geht, und die Kristalle durch Lösen in wenig warmem Methylalkohol und Zusatz der gleichen Menge Wasser wieder abgeschieden. Man erhält so hellgelbe, schräg abgeschnittene, schmale Prismen, welche die Zusammensetzung des Phenylhydrazons haben. Die Ausbeute ist schlecht, sie beträgt etwa 0.1 g. Das Hauptprodukt bleibt ölig, vielleicht ist es ein isomeres Phenylhydrazon.

Zur Analyse war bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet:

0.0764 g Substanz: 0.1703 g CO_2 0.0402 g H_2O

Stickstoffbestimmung nach Pregl (anderes Präparat):

8.93 mg Substanz: 0.595 ccm N (bei 20° und 760 mm über 50 Proz. KOH)

$C_{19}H_{22}O_6N_2$ (374.20)	Ber. C 60.93	H 5.93	N 7.50
	Gef. C 60.79	H 5.89	N 7.76

Mikrodrehung in Pyridin:

$$\text{nach 23 Minuten: } [\alpha]_D^{20} = \frac{+0.142^0 \times 0.30965}{0.5 \times 0.00806 \times 0.982} = +11.1^0$$

$$\text{nach 7 Stunden: } \alpha = +0.16^0 \qquad [\alpha]_D^{20} = +12.5^0$$

Die Substanz beginnt im Kapillarrohr gegen 140° zu sintern und schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 146—147° (korr.) zu einer rotbraunen Flüssigkeit, die sich bald nachher unter Aufblähen zersetzt. Sie schmeckt stark bitter, löst sich sehr schwer in Wasser, auch schwer in Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, leichter in Alkohol und Pyridin. Mit alkoholischer Natronlauge gibt sie deutlichen Geruch von Benzoesäureäthylester.

Komplizierter verläuft die Einwirkung des Phenylhydrazins in der Hitze. Werden 0.5 g Benzoyl-glucose, 1 g Phenylhydrazin-hydrochlorid und 1.5 g Natriumacetat mit 3.5 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt, so tritt rasch Lösung, Gelbfärbung und Abscheidung eines Öles ein. Nach etwa einer halben Stunde ist die ölige Schicht dunkelbraun, später

schwärzlich und teilweise kristallinisch. Nach $5^1/_4$ Stunden wurde abgesaugt, mit warmem Wasser, dann mit kaltem Aceton gewaschen, wobei der ölige und dunkle Teil sich löste, und der Rückstand von 0.15 g aus 60 prozentigem Alkohol umkristallisiert. Das Präparat besaß dann alle Eigenschaften des Phenylglucosazons.

Nach dem geschilderten Verlaufe der Reaktion ist es möglich, daß zuerst ein benzoyliertes Phenylglucosazon entsteht, das nachträglich der Spaltung in Benzoesäure und Phenylglucosazon unterliegt. Wir haben uns aber vergeblich bemüht, den Beweis dafür zu finden.

Die Bildung des Phenylglucosazons aus der Benzoylglucose erinnert an die gleiche Verwandlung der Galloylglucose[4]), nur erfolgt im letzten Falle die Reaktion rascher, und das Produkt ist von vornherein viel reiner.

Vergleich der Monobenzoyl-glucose mit dem Vacciniin.

Wie schon erwähnt hat C. Griebel[5]) vor sechs Jahren aus dem Safte der Preißelbeeren in geringer Menge einen Stoff isoliert, den er Vacciniin nannte und als eine Monobenzoylglucose ansprach. Allerdings gelang ihm die Kristallisation nicht, und auch auf die Analyse des amorphen Präparates, das zudem noch etwas Asche enthielt, mußte er verzichten, aber die Hydrolyse durch Alkali gab Benzoesäure und *d*-Glucose ungefähr in äquivalenter Menge. Ferner erhielt er durch Phenylhydrazin ein kristallisiertes Derivat von der Zusammensetzung eines Phenylhydrazons $C_6H_5CO.C_6H_{11}O_5.N_2HC_6H_5$, das bei 135—136° schmolz. Endlich fand er die spezifische Drehung des amorphen Vacciniins in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = +48°$. Man sieht daraus, daß das Vacciniin manche Ähnlichkeit mit unserer synthetischen Monobenzoyl-glucose zeigt; denn die Differenz im Schmelzpunkt des Phenylhydrazons, die etwa 11° beträgt, ist nicht groß genug, um die Verschiedenheit zu beweisen, da die Schmelzpunkte solcher Hydrazone durch geringe Verunreinigungen stark beeinflußt werden. Da auch in den Löslichkeitsverhältnissen, dem Geschmack und dem Verhalten gegen Fehlingsche Lösung zwischen dem natürlichen und künstlichen Stoff große Ähnlichkeit besteht, so haben wir geglaubt, einen Vergleich beider vornehmen zu sollen. Leider waren wir nicht in der Lage, das

---

[4]) E. Fischer und M. Bergmann, Sitzber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1916, 586.

[5]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 19, 241—252 (1910).

Vacciniin aus Preißelbeersaft selbst zu isolieren, aber Herr Griebel hatte die Freundlichkeit, uns den Rest seiner Präparate zur Verfügung zu stellen. Das eine war eine wässerige Lösung von Rohvacciniin, die beim Verdunsten etwa 0.9 g hinterließ, das zweite eine alkoholische Lösung von reinem Vacciniin mit einem Gehalt von 0.2 g. Es ist möglich, daß bei dem jahrelangen Aufbewahren der Lösungen eine teilweise Veränderung des Stoffes stattgefunden hat. In der Tat war es uns nicht möglich, aus diesen beiden Präparaten durch Impfen mit unserem kristallisierten Stoffe die Benzoyl-glucose kristallisiert abzuscheiden. Dagegen ist es gelungen, aus dem Rückstand der wässerigen Lösung durch Acetonylierung auf folgende Weise Benzoyl-monaceton-glucose zu erhalten.

Die durch Verdunsten der wässerigen Lösung erhaltene amorphe, hygroskopische Masse im Gewicht von 0.94 g wurde mit 30 ccm trockenem Aceton, das 1 Prozent Chlorwasserstoff enthielt, übergossen und mechanisch durchgearbeitet. Dabei ging der größte Teil in Lösung, während eine zähe, bräunliche, stark reduzierende Masse zurückblieb. Die acetonische Lösung hatte nach 14stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur die Fähigkeit, Fehlingsche Lösung zu reduzieren, verloren. Nach weiterem zweitägigem Stehen wurde sie mit Silberkarbonat neutralisiert, das Filtrat unter Zusatz von wenig Silberkarbonat unter vermindertem Druck zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Aceton ausgelaugt und das Filtrat im Exsikkator verdunstet. Der Rückstand (0.97 g) war ein Gemisch von viereckigen Plättchen mit einem gelblichen Öle, die sich beide in Ligroin kaum lösten. Die Gesamtmasse wurde in warmem Methylalkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser die Abscheidung der Kristalle bewerkstelligt. Ausbeute 0.25 g. Die völlige Reinigung der noch gefärbten Kristalle gelang, allerdings unter erheblichem Verlust, durch mehrmaliges Umlösen aus wenig warmem Methylalkohol unter Behandlung mit Tierkohle. Schließlich erhielten wir etwa 35 mg feine, farblose Nadeln, die ab 195° sinterten und den Schmelzpunkt 201—202° (korr.), die Löslichkeitsverhältnisse, und auch die spezifische Drehung der zuvor beschriebenen Benzoyl-monaceton-glucose besaßen.

Herr Prof. F. Pregl in Graz hatte die Güte, mit dem Präparat zwei Mikroanalysen ausführen zu lassen, und stellte uns die von Herrn Dr. Lieb erhaltenen Werte zur Verfügung.

I.	4.486 mg	Substanz:	9.615 mg	CO_2	2.44 mg H_2O
II.	4.345 „	„	9.305 „	CO_2	2.32 „ H_2O

Das Präparat enthielt noch 0.4 Prozent Asche. Wenn man danach obige Zahlen korrigiert, so ergeben sich Werte, die mit der Formel leidlich übereinstimmen.

$C_{16}H_{20}O_7$ (324.16)	Ber. C 59.23	H 6.22
	Gef. I C 58.69	H 6.11
	II C 58.64	H 6.00

Wir sind deshalb überzeugt, daß die aus dem Vacciniin erhaltene Acetonverbindung mit der synthetischen Benzoyl-monaceton-glucose identisch ist. Daraus ergibt sich ferner: daß das Vacciniin, welches wir von Herrn Griebel erhielten, die gleiche Monobenzoyl-glucose enthält, die von uns synthetisch bereitet wurde. Andererseits muß man aber aus der schlechten Ausbeute an Benzoyl-monaceton-glucose den Schluß ziehen, daß noch erhebliche Mengen anderer Stoffe zugegen waren. Ob das auch für das frische Präparat, wie es von Herrn Griebel beschrieben wurde, zutrifft, können wir nicht sagen. Es wäre aber immerhin möglich, daß in den Preißelbeeren verschiedene Monobenzoyl-glucosen enthalten sind, und wir beabsichtigen deshalb, nach Beendigung des Krieges den frischen Preißelbeersaft darauf zu prüfen.

Unter den angewendeten Versuchsbedingungen hätte allerdings aus der Monobenzoyl-glucose nicht die Monaceton-, sondern die Diacetonverbindung entstehen müssen. Wir vermuten deshalb, daß durch irgendeinen Zufall, vielleicht eine Spur von Säure, die ursprünglich entstandene Diacetonverbindung in die Benzoyl-monaceton-glucose zurückverwandelt wurde, deren Isolierung oben beschrieben ist. Jedenfalls zeigt unser positives Resultat die Vorteile, welche die vorher schon besprochene Acetonylierungsmethode zur Isolierung von Zuckerderivaten aus natürlichen Gemischen organischer Stoffe hat.

Tetrabenzoyl-glucose

$C_6H_8O_6 . (C_7H_5O)_4$.

Ähnlich der Tetracetyl-glucose entsteht sie aus der Benzobrom-*d*-glucose[6]) durch Behandlung mit Silberkarbonat. Zu dem Zweck löst man 10 g Benzobrom-*d*-glucose, die nicht kristallisiert zu sein braucht, in 30 ccm Aceton, fügt ½ ccm Wasser und 7 g frisch dargestelltes Silberkarbonat zu und schüttelt ¾ Stunden auf der Maschine, wobei es nötig ist, von Zeit zu Zeit die frei werdende Kohlensäure abzulassen.

[6]) E. Fischer und B. Helfferich, Ann. d. Chem. 383, 88 (1911).

Die halogenfreie, farblose Flüssigkeit wird über ein mit Tierkohle gedichtetes Filter abgesaugt, mit Aceton nachgewaschen und das Filtrat unter stark vermindertem Druck verdunstet. Der Rückstand ist eine farblose, amorphe, blasige Masse, und die Ausbeute ist fast quantitativ (8.7 g).

Zur Analyse wurde zwei Tage im Hochvakuum bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1435 g Substanz:	0.3596 g CO_2		0.0644 g H_2O
$C_{34}H_{28}O_{10}$ (596.22)	Ber. C 68.43		H 4.73
	Gef. C 68.34		H 5.02

Dieses amorphe Präparat ist sehr wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Stereoisomeren, deren Entstehung aus der Bromverbindung nichts Überraschendes hat. Dementsprechend besitzt es auch keinen bestimmten Schmelzpunkt. Es begann schon gegen 75° zu sintern, schmolz dann allmählich bei 105 bis 110° und zeigte schon bei 130° Blasenbildung. Auch das optische Verhalten steht damit in Einklang, denn die alkoholische Lösung zeigt deutliche Mutarotation.

Nach 10 Minuten: $[\alpha]_D^{17} = \frac{+1.88^0 \times 1.9337}{1 \times 0.0937 \times 0.8054} = +48.17^0$

nach 3 Tagen: $\alpha = +2.47^0$; $[\alpha]_D^{17} = +63.29^0$

Die amorphe Tetrabenzoyl-glucose ist in Wasser fast unlöslich. Auch in kaltem verdünntem Alkali löst sie sich, im Gegensatz zu der entsprechenden Tetracetyl-glucose [7]), kaum. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, ist sie leicht löslich.

Die Gewinnung der kristallisierten Tetrabenzoyl-glucose hat einige Mühe gekostet. Zwar erhält man leicht Kristalle aus Methylalkohol oder aus Pyridin, aber in beiden Fällen entstehen Additionsprodukte. Dagegen haben wir die reine, kristallisierte Substanz auf folgende Weise aus Ligroin erhalten:

Das amorphe Präparat wird in viel heißem Ligroin (Kp 90 bis 120°) gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich zunächst Öl ab, und aus der filtrierten Flüssigkeit fallen beim Stehen feine farblose Nädelchen aus, die oft zentrisch angeordnet sind. Sie wurden abfiltriert, dann im Exsikkator über Paraffin und zum Schluß bei 78° im Hochvakuum getrocknet, wobei zwar Gewichtsverlust, aber keine Verwitterung bemerkbar war.

---

[7]) E. Fischer und K. Delbrück, B. 42, 2779 (1909).

0.1535 g Substanz: 0.3853 g CO_2 0.0656 g H_2O
0.1710 g „ (anderes Präp.) 0.4289 g CO_2 0.0771 g H_2O

$C_{34}H_{28}O_{10}$ (596.22) Ber. C 68.43 H 4.73
Gef. C 68.46 H 4.78
C 68.40 H 5.04

Das Präparat schmolz nach geringem Sintern bei 119—120° (korr.) zu einer zähen Flüssigkeit. Die alkoholische Lösung zeigte bei anderthalbtägigem Aufbewahren keine Mutarotation.

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+3.01^0 \times 1.7819}{1 \times 0.0943 \times 0.806} = +70.6^0$$

Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß das Präparat einheitlich ist.

Will man die Tetrabenzoyl-glucose aus Methylalkohol kristallsieren, so löst man das amorphe Rohprodukt in der doppelten Menge warmen Methylalkohols und läßt langsam eindunsten. Dabei scheiden sich lange, biegsame, oft kugelig angeordnete Nadeln ab. Im lufttrockenen Zustand zeigten sie keine bestimmte Zusammensetzung. Der Kohlenstoffgehalt war etwa 3 Prozent kleiner als derjenige der freien Tetrabenzoyl-glucose, und der Wasserstoffgehalt war etwas höher. Auch der Schmelzpunkt war ganz unkonstant. Sie scheinen sowohl Methylalkohol wie Wasser zu enthalten. Schon im Vakuumexsikkator verwittern sie, und nach dem Trocknen bei 78° im Hochvakuum bleibt unter einem Gewichtsverlust von ungefähr 4.8 Prozent eine glasige, nicht hygroskopische Masse zurück, welche die Zusammensetzung der Tetrabenzoyl-glucose zeigt.

0.2005 g Substanz: 0.5035 g CO_2 0.0877 g H_2O
Anderes Präparat 0.1537 g „ 0.3854 g CO_2 0.0684 g H_2O

$C_{34}H_{28}O_{10}$ (596.22) Ber. C 68.43 H 4.73
Gef. C 68.49 H 4.89
C 68.39 H 4.98

Die alkoholische Lösung dieses glasigen Produktes zeigte geringe Mutarotation.

nach 10 Min.: $[\alpha]_D^{17} = \frac{+2.46^0 \times 2.4221}{1 \times 0.1203 \times 0.8056} = +61.5^0$

nach 4 Tagen: $\alpha = +2.56^0$; $[\alpha]_D^{17} = +64.0^0$.

Verbindung der Tetrabenzoyl-glucose mit Pyridin. Löst man 3 g amorphe Tetrabenzoyl-glucose in 1.2 ccm heißem Pyridin, so verwandelt sich die Masse bei langsamem Abkühlen in einen dicken Brei von farblosen Nadeln. Diese wurden abgesaugt, gepreßt und im Vakuum-

exsikkator über Paraffin und Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Sie riechen dann nicht mehr nach Pyridin. Sie wurden zur Analyse 1½ Tage im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet und zeigten die Zusammensetzung $C_{39}H_{33}O_{10}N$ (675.27), enthalten mithin Tetrabenzoyl-glucose und Pyridin im molekularen Verhältnis.

0.1779 g Subst.: 0.4521 g CO_2 0.0821 g H_2O
0.1643 g „ (anderes Präparat): 3.2 ccm N, bei 20° und 760 mm über 33prozentiger Kalilauge gemessen.

$C_{39}H_{33}O_{10}N$ (675.27)	Ber.	C 69.31	H 4.93	N 2.07
	Gef.	C 69.31	H 5.16	N 2.24

Die Verbindung schmilzt im Kapillarrohr ziemlich scharf bei 103—104° (korr.). Von etwa 150° an tritt starke Zersetzung ein, wobei Pyridin entweicht. Eine ähnliche Zersetzung erfolgt langsam schon bei 100° und der Gewichtsverlust entspricht dann dem Pyridingehalt.

0.5891 g verloren bei 4tägigem Erhitzen auf 78—100° im Hochvakuum über Chlorcalcium 0.0697 g.

$C_{34}H_{28}O_{10} + C_5H_5N$	Ber.	11.70 Prozent Pyridin
	Gef.	11.83 „ „

Dabei bräunte sich die Masse allmählich, und zum Schluß sublimierte eine geringe Menge von Benzoesäure. Auch beim Kochen mit Wasser entweicht Pyridin und beim Umkristallisieren aus Methylalkohol wird das Pyridin gleichfalls entfernt. Trotzdem haben wir die Drehung in alkoholischer Lösung noch bestimmt, weil die Pyridinverbindung wegen ihrer schönen Eigenschaften für die Identifizierung der Tetrabenzoyl-glucose geeignet erscheint.

nach 7 Min.: $[\alpha]_D^{24} = \frac{+2.39^0 \times 1.4867}{1 \times 0.0715 \times 0.8006} = +62.07^0$

nach 24 Stunden: $\alpha = +2.30^0$; $[\alpha]_D^{24} = +59.73^0$.

Eine zweite Bestimmung gab nach 7 Min. $[\alpha]_D^{24} = +62.71^0$
„ 24 Std. $[\alpha]_D^{24} = +60.45^0$.

Acetyl-diaceton-glucose
$C_6H_7O_6 \cdot (C_3H_7)_2 \cdot C_2H_3O$.

20 g Diaceton-glucose werden mit einer auf 0° gekühlten Mischung von 15 g trockenem Pyridin und 9.5 g Essigsäureanhydrid bis zur rasch eintretenden Lösung geschüttelt und 14 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Gießt man dann die gelbliche Flüssigkeit in die doppelte Gewichtsmenge 1pro-

zentiger Schwefelsäure, die auf 0° gekühlt ist, so scheidet sich ein Öl ab, das bei mechanischer Durcharbeitung mit der Säure nach einiger Zeit zu einer festen, nahezu weißen Masse erstarrt. Ausbeute etwa 21 g oder 90 Prozent der Theorie. Zur Reinigung löst man in 60 ccm warmem Methylalkohol, fügt 30 ccm Wasser zu und kühlt die etwas trübe Flüssigkeit auf 0°. Man erhält so farblose Plättchen. Zur Analyse war nochmals umkristallisiert und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1538 g Substanz: 0.3122 g CO_2 0.1042 g H_2O

$C_{14}H_{22}O_7$ (302.18) Ber. C 55.59 H 7.34

Gef. C 55.36 H 7.58

Zur optischen Untersuchung diente die alkoholische Lösung.

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-1.23^0 \times 2.1865}{1 \times 0.1067 \times 0.8002} = -31.5^0.$$

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-1.25^0 \times 2.0828}{1 \times 0.1031 \times 0.8002} = -31.56^0.$$

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 62 bis 63°. Sie beginnt im Hochvakuum schon gegen 50—60° zu sublimieren und läßt sich darin unzersetzt destillieren. Sie schmeckt sehr bitter und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. In warmem Wasser ist sie verhältnismäßig leicht löslich, auch in kaltem Wasser keineswegs unlöslich. Von den üblichen organischen Solvenzien wird sie leicht bis sehr leicht aufgenommen, selbst in Petroläther und Ligroin ist sie ziemlich leicht löslich. Beim Verdunsten der methylalkoholischen Lösung bilden sich meist viereckige Plättchen, oft auch charakteristische zehnseitige Formen.

Acetyl-monaceton-glucose
$C_6H_9O_6 . C_3H_6 . C_2H_3O.$

10 g Acetyl-diaceton-glucose werden in 40 ccm Alkohol bei 50° gelöst, dann 16 ccm 2 *n*-Schwefelsäure von 50° zugegeben und die Mischung 70 Minuten bei derselben Temperatur gehalten. Man neutralisiert nun die eisgekühlte Lösung mit *n*-Natronlauge gegen Lackmus, verdunstet die Flüssigkeit unter geringem Druck und extrahiert den Rückstand mehrmals mit warmem Essigäther. Beim Verdampfen dieser Lösung unter vermindertem Druck bleibt die Acetyl-monaceton-glucose als farblose Kristallmasse zurück. Ausbeute etwa 7 g oder 80 Prozent der Theorie.

Zur Analyse wurde zweimal in der 10 fachen Menge warmem Aceton gelöst und die auf die Hälfte eingeengte Flüssigkeit durch Abkühlen zur Kristallisation gebracht.

0.1468 g Subst. (bei 78° u. 0.2 mm getrocknet): 0.2711 g CO_2 0.0932 g H_2O

$C_{11}H_{18}O_7$ (262.14) Ber. C 50.35 H 6.92
Gef. C 50.37 H 7.10

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{-0.25^0 \times 2.2696}{1 \times 0.1130 \times 0.8002} = -6.27^0 \text{ (in Alkohol).}$$

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{-0.22^0 \times 1.7003}{1 \times 0.0848 \times 0.8002} = -5.5^0 \text{ (in Alkohol).}$$

Die Substanz beginnt im Kapillarrohr gegen 140° zu sintern und schmilzt bei 144—146° (korr.). Im Hochvakuum läßt sie sich unzersetzt destillieren. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Geschmack bitter und etwas fade. Sie löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Chloroform und dann sukzessive schwerer in Äther, Benzol und Petroläther.

Acetyl-dibenzoyl-aceton-glucose
$C_6H_7O_6 . C_3H_6 . (C_7H_5O)_2 . C_2H_3O.$

5 g Acetyl-monaceton-glucose werden in 6.5 g Pyridin (4.3 Mol.) gelöst, auf 0° abgekühlt und unter dauernder Kühlung mit 5.6 g Benzoylchlorid (2.1 Mol.) versetzt. Die Mischung erstarrt bald kristallinisch. Zur Vervollständigung der Reaktion wird sie noch 12 Stunden bei 50° aufbewahrt, dann in Wasser und wenig Äther gelöst, der abgehobene Äther noch mit Wasser gewaschen, und in der Kälte verdunstet. Dabei scheidet sich die Substanz in mehrseitigen, oft langgestreckten Plättchen ab. Ausbeute 7.1 g oder fast 80 Prozent der Theorie.

Zur Analyse wurden sie zweimal aus wenig warmem Methylalkohol unter Kühlung auf 0° umkristallisiert.

0.1403 g Substanz: 0.3282 g CO_2 0.0701 g H_2O

$C_{25}H_{26}O_9$ (470.21) Ber. C 63.80 H 5.57
Gef. C 63.80 H 5.59

Für die optische Untersuchung diente die Lösung in trockenem Aceton.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-2.95^0 \times 2.7930}{1 \times 0.1384 \times 0.8047} = -73.98^0.$$

Ein anderes Präparat gab $[\alpha]_D^{22} = -74\,41^0$.

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 114 bis 115° (korr.). Sie ist in Wasser sehr schwer löslich und löst sich auch ziemlich schwer in kaltem Methyl- oder Äthylalkohol, denn eine in der Wärme bereitete 5 prozentige äthylalkoholische Lösung schied bei Zimmertemperatur noch reichlich Kristalle ab. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin ist sie leicht löslich.

Dibenzoyl-glucose, $C_6H_{10}O_6 . (C_7H_5O)_2$.

Sie entsteht aus dem vorhergehenden Körper durch Hydrolyse mit Schwefelsäure. Es ist aber nötig, ein Lösungsmittel zuzusetzen und, da Alkohol sekundäre Veränderungen hervorrufen kann, so haben wir dafür Aceton gewählt.

4 g Acetyl-dibenzoyl-monaceton-glucose werden in 40 ccm gewöhnlichem Aceton gelöst, mit 10 ccm 5 *n*-Schwefelsäure versetzt und das Gemisch in einer Druckflasche 2 Stunden bei 90° aufbewahrt. Die Flüssigkeit bräunt sich dabei und reduziert zum Schluß stark die Fehlingsche Lösung. Sie wird nun mit 200 ccm Wasser versetzt, wobei ein braunes Öl ausfällt, und unter geringem Druck auf das ursprüngliche Volumen eingedampft. In zwei Fällen haben wir durch wiederholte Zugabe von Wasser und mehrmalige Destillation die Essigsäure ganz abgetrieben und durch Titration bestimmt. Ihre Menge entsprach ungefähr der berechneten. Die Säure wurde auch noch in Form des Silbersalzes isoliert. Handelt es sich ausschließlich um die Isolierung der Dibenzoyl-glucose, so wird der beim erstmaligen Eindampfen und Abtreiben des Acetons ausfallende Sirup direkt mehrmals ausgeäthert, der ätherische Auszug zuerst mit wenig einprozentiger Kaliumbikarbontalösung, dann mit Wasser gewaschen, filtriert und schließlich unter vermindertem Druck verdampft. Den braunen, sirupösen oder blasigen Rückstand löst man in warmem, käuflichem Chlorbenzol, konzentriert diese Lösung unter vermindertem Druck auf ungefähr 10 ccm und läßt bei Zimmertemperatur langsam verdunsten. Dabei scheidet sich die Dibenzoyl-glucose in feinen, schwach gelblichen Nädelchen (1.7 g) ab. Die Mutterlauge gab noch eine geringe zweite Kristallisation. Gesamtausbeute 1.9 g oder 57 Prozent der Theorie.

Zur völligen Reinigung wurde 1 g wieder in warmem Chlorbenzol gelöst und unter vermindertem Druck auf ungefähr 15 ccm eingeengt. Beim eintägigen Stehen fielen 0.8 g farbloser kurzer Nadeln aus. An Stelle der Nadeln erhält man zuweilen wetzsteinähnliche Formen oder wohlaus-

gebildete, sechseckige Plättchen. Die lufttrockene Substanz verlor bei 78° und 0.2 mm nur sehr wenig an Gewicht.

0.1485 g Substanz: 0.3374 g CO_2 0.0696 g H_2O
0.1156 g „ 0.2617 g CO_2 0.0530 g H_2O (anderes Präparat)

$C_{20}H_{20}O_8$ (388.16) Ber. C 61.83 H 5.19
Gef. C 61.97 H 5.25
C 61.74 H 5.13

Zur optischen Bestimmung diente die alkoholische Lösung.

Nach 10 Minuten: $[\alpha]_D^{19} = \frac{+2.30^0 \times 1.2621}{1 \times 0.0637 \times 0.8105} = +56.2^0$,

nach 6 Tagen: $\alpha = +2.73^0$; $[\alpha]_D^{19} = +66.7^0$.

Ein zweites Präparat zeigte nach 10 Minuten: $[\alpha]_D^{19} = +55.0^0$.

Im Kapillarrohr beginnt die Substanz gegen 141° zu sintern und schmilzt bei 145—146° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die über 180° anfängt braun zu werden und sich gegen 200° stark zersetzt.

Sie löst sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem etwas leichter, kommt aber beim Erkalten nicht wieder heraus. In Alkohol, Essigäther, Aceton, Pyridin ist sie leicht löslich, schwerer in Äther, Chloroform, Acetylentetrachlorid, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ligroin. Sie läßt sich auch aus Äther, Essigäther, Benzol, leichter aus Äthylbutyrat, Bromoform und Diäthylmalonsäureester kristallisieren, aber nicht so gut wie aus Chlorbenzol. In kaltem Kaliumbikarbonat ist sie nahezu unlöslich. Von alkoholischem Alkali wird sie in der Kälte rasch verseift, wobei der Geruch nach Benzoesäureäthylester auftritt, und die mit Wasser versetzte Flüssigkeit reduziert dann stark die Fehlingsche Lösung.

p-Brombenzoylierung der Dibenzoyl-glucose. Eine Lösung von 1 g Dibenzoyl-glucose in 1.5 g (7.5 Mol.) lauwarmem Pyridin wurde auf 0° gekühlt, mit 2 g (3.5 Mol.) reinem *p*-Brombenzoylchlorid versetzt, und unter Kühlung gut durchgemischt. Dabei erfolgte teilweise Kristallisation. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Masse noch 2 Tage bei 70—75° aufbewahrt. Das jetzt feste Produkt wurde mit Chloroform und 5 prozentiger Salzsäure aufgenommen, mit Wasser gut gewaschen, filtriert, unter vermindertem Druck eingedampft, und der fast weiße, feste, pulverisierbare Rückstand in warmem Essigäther gelöst. Beim Abkühlen fiel eine geringe Menge bräunlicher Plättchen aus, die ab etwa 175° unter zunehmender Bräunung sinterten und bei 210—213° (korr.) unscharf schmolzen. Die mit Petroläther

bis zur Trübung versetzte Mutterlauge gab bei 12 stündigem Stehen einen feinkristallinen Niederschlag, der vorwiegend aus *p*-Brombenzoesäureanhydrid bestand. (Schmp. nach Sintern bei 217—220° korr.) Die Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck verdampft, der weiße, pulverige Rückstand mit Alkohol und wenig Äther gewaschen, und bei 100° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1855 g Substanz: 0.1115 g AgBr

$C_{41}H_{29}O_{11}Br_3$ (937.11) Ber. Br 25.59
Gef. Br 25.58

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in Chloroform.

$$[\alpha]_D^0 = \frac{2.10^0 \times 2.4066}{1 \times 0.1049 \times 1.505} = +32.0^0$$

Der Schmelzpunkt ist sehr unscharf. Die Substanz sintert stärker bei 137°, und schmilzt um 160° zu einer zähen Flüssigkeit, die bei 175—180° leichtflüssig wird. Sie zeigt darin ein ähnliches Verhalten wie die Pentabenzoyl-glucosen.

Die Substanz ist in Wasser, Methyl-, Äthylalkohol und Petroläther sehr schwer löslich, bedeutend leichter in Essigäther, Aceton, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig. Sie reduziert nach Entfernung der Acylgruppen, die in acetonischer Lösung vorzunehmen ist, die Fehlingsche Lösung.

II. Fructose-Derivate.

Benzoyl-diaceton-fructose
$C_6H_7O_6 . (C_3H_6)_2 . C_7H_5O.$

Wenn man 10 g trockene Diaceton-fructose in 6.5 g trockenem Chinolin (1.3 Mol.) und 5.9 g Benzoylchlorid (1.1 Mol.) unter gelindem Anwärmen löst, und bei 70° gut verschlossen aufbewahrt, so erstarrt die rötlich gewordene Flüssigkeit binnen 1¾ Stunden zu einer festen Masse. Nach weiterem zweistündigem Erhitzen riecht sie nur noch schwach nach Benzoylchlorid. Der abgekühlte Kristallkuchen wird nun durch Schütteln mit 20 ccm Wasser und 40 ccm Äther gelöst, die abgehobene ätherische Lösung nacheinander mit 50 ccm 1 prozentiger Schwefelsäure, 50 ccm 1 prozentiger Kaliumbikarbonatlösung, und 150 ccm Wasser durchgeschüttelt, und durch Natriumsulfat getrocknet. Nachdem der Äther unter vermindertem Druck entfernt ist, bleiben 13.6 g eines gelblichen, schwach nach Benzoylchlorid riechenden Öles zurück, das beim Erkalten kristallin erstarrt. Zur Entfernung des öligen Teiles wird der Kristallbrei hydraulisch gepreßt, wobei der noch anhaftende Geruch nach Benzoylchlorid verschwindet. Man erhält so 12.8 g Rohprodukt oder 91 Prozent der Theorie.

An Stelle von Chinolin läßt sich bei obigem Verfahren auch trockenes Pyridin verwenden, und die Ausbeute ist noch etwas besser. Da die Reaktion anfänglich unter starker Erwärmung vor sich geht, so ist es nötig, sie durch Kühlung, oder durch Zugabe von etwas trockenem Chloroform zu mäßigen.

Das Rohprodukt wird aus der sechsfachen Menge heißem Ligroin (Sp. 90°) unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisert. Die Gesamtausbeute an reiner, zweimal umkristallisierter Substanz betrug 10.2 g, entsprechend 73 Prozent der Theorie.

Zur Analyse war im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1241 g Substanz: 0.2856 g CO_2 0.0739 g H_2O

$C_{19}H_{24}O_7$ (364.19) Ber. C 62.60 H 6.64

Gef. C 62.77 H 6.66.

Das Drehungsvermögen wurde in etwa 5prozentiger alkoholischer Lösung bestimmt.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-5.68^0 \times 1.9223}{1 \times 0.0844 \times 0.8024} = -161.2^0.$$

Ein anderes Präparat zeigte

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-6.50^0 \times 2.8600}{1 \times 0.1427 \times 0.8061} = -161.6^0.$$

Die Benzoyl-diaceton-fructose schmilzt nach geringem Sintern bei 107—108° (korr.) und destilliert bei vorsichtigem Erwärmen im Hochvakuum unzersetzt. Sie schmeckt schwach bitter. In kaltem Wasser löst sie sich kaum, in warmem schwer. Sie ist leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin.

Sie reduziert weder Fehlingsche Lösung, noch reagiert sie in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin.

Wenn die Acetonverbindung ähnlich wie das entsprechende Glucosederivat mit Schwefelsäure in essigsaurer Lösung behandelt wird, so entsteht ein Produkt, welches wir für Monobenzoyl-fructose halten. Wir haben es als schaumige, amorphe, schwach gelbe Masse isoliert, die in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich war und die Fehlingsche Lösung stark reduzierte. Die Kristallisation ist aber bisher nicht gelungen und deshalb auch keine Analyse ausgeführt worden.

Benzoyl-monaceton-fructose
$C_6H_9O_6 . C_3H_6 . C_7H_5O.$

Wird eine Lösung von 8 g Benzoyl-diaceton-fructose in 20 ccm Aceton mit 6 ccm *n*-Salzsäure versetzt, so bilden sich zwei Schichten, die sich beim Erwärmen auf 50° klar mischen. Gibt man, immer bei 50°, nach 10 Minuten 4 ccm *n*-Salzsäure, nach weiteren 10 Minuten nochmals 4 ccm *n*-Salzsäure zu und läßt abkühlen, so entsteht ein dicker Brei von feinen Nädelchen. Sie werden nach dem Abkühlen in Eis abgesaugt. Aus der Mutterlauge erhält man durch Verdunsten des Acetons noch eine erhebliche Menge. Die Gesamtausbeute an dieser ziemlich reinen Substanz betrug 6.8 g oder 95 Prozent der Theorie. An Stelle von Aceton kann man bei obigem Versuch auch Alkohol als Lösungsmittel anwenden.

Die Substanz läßt sich leicht reinigen durch Umkristallisieren aus warmem Aceton, Methyl- oder Äthylalkohol. Zur Analyse war bei 100° und 15 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1463 g Substanz: 0.3173 g CO_2 0.0837 g H_2O
0.2022 g „ (anderes Präparat): 0.4397 g CO_2 0.1136 g H_2O

$C_{16}H_{20}O_7$ (324.16) Ber. C 59.23 H 6.22
Gef. C 59.15 H 6.40
C 59.31 H 6.29.

Für die optische Untersuchung diente die alkoholische Lösung, die sich leider nur sehr verdünnt herstellen läßt.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-2.41^0 \times 3.2626}{2 \times 0.0326 \times 0.7953} = -151.64^0$$

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-2.42^0 \times 3.5030}{2 \times 0.0350 \times 0.7954} = -152.25^0.$$

Der Schmelzpunkt ist nicht ganz konstant. Im Kapillarrohr aus Jenaer Glas sintert sie von etwa 185° (korr.) in wachsendem Maße und schmilzt bei 202—204° (korr.). Sie schmeckt sehr bitter. Sie löst sich in kaltem Wasser äußerst schwer, in warmem etwas mehr. Von heißem Alkohol wird sie leicht aufgenommen, aber in der Kälte scheidet schon die 5prozentige Lösung viel Kristalle ab. Leichter ist sie in kaltem Aceton löslich. Sie löst sich schwer in Petroläther, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, leichter in Chloroform, warmem Benzol und Eisessig, sehr leicht in Pyridin. Sie reduziert die Fehlingsche Lösung nicht und reagiert gegen Lackmus neutral.

Die Benzoyl-monaceton-fructose läßt sich, ebenso wie das entsprechende Glucosederivat leicht weiter benzoylieren. Dabei entsteht ein Produkt von der Zusammensetzung der Tribenzoyl-monaceton-fructose. Obschon wir es nicht kristallisiert erhalten haben, wollen wir doch seine Darstellung und Eigenschaften beschreiben.

5 g Benzoyl-monaceton-fructose werden in eine Mischung von 4.5 g Benzoylchlorid (2.1 Mol.) und 4 g trockenem Pyridin (3.3 Mol.) eingetragen, wobei Erwärmung und Kristallisation stattfindet. Nachdem das Gemisch noch 18 Stunden bei 50° aufbewahrt ist, wird es in Äther und Wasser gelöst und die ätherische Schicht zuerst mit 1 prozentiger Schwefelsäure, dann mit 1 prozentiger Kaliumbikarbonatlösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Beim Verdampfen des Äthers bleibt dann ein amorpher, farbloser, blasiger Rückstand. Ausbeute etwa 6.7 g oder 82 Prozent der Theorie.

Zur Analyse war im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

0.1859 g Substanz: 0.4579 g CO_2 0.0899 g H_2O
$C_{30}H_{28}O_9$ (532.22) Ber. C 67.64 H 5.30
Gef. C 67.18 H 5.41

Wie die Zahlen zeigen, war das Präparat nicht ganz rein, und auch weitere Analysen gaben stets für Kohlenstoff etwas zu niedrige Werte (bis zu 1 Prozent).

Die Substanz ist in Wasser äußerst schwer löslich, dagegen leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin. Sie reduziert die Fehlingsche Lösung nicht.

Durch mäßige Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren läßt sich das Aceton leicht abspalten, und man gelangt zu einem Produkt, das die Fehlingsche Lösung stark reduziert und die Zusammensetzung der Tribenzoyl-fructose hat. Aber auch hier ist die Kristallisation nicht gelungen.

Für seine Darstellung werden 5 g Tribenzoyl-aceton-fructose in 40 ccm Eisessig gelöst und 20 ccm konz. Salzsäure (D = 1.19) zugegeben. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus, der bei kurzem Erwärmen auf etwa 40° und tüchtigem Umschütteln wieder in Lösung geht. Man kühlt dann wieder auf Zimmertemperatur und läßt eine Stunde stehen. Man fügt Eis und Wasser zu, wobei ein zähes Öl ausfällt, extrahiert mit Äther, neutralisiert die ätherische Lösung durch Schütteln mit 25 prozentiger Kaliumbikarbonatlösung, wäscht schließlich mit Wasser, schüttelt dann mit Tierkohle und verdampft die filtrierte ätherische Flüssigkeit unter vermindertem Druck. Dabei bleibt eine farblose, amorphe, blasige Masse zurück. Ausbeute etwa 3.6 g oder 78 Prozent der Theorie.

Zur Reinigung löst man in etwa 40 ccm kaltem Benzol und gießt in dünnem Strahl in 100 ccm stark gekühlten Petroläther. Das abgeschiedene Öl wird nach Abgießen der Mutterlauge noch mit Petroläther durchgearbeitet, mit Äther gelöst und die mit etwas Tierkohle geklärte ätherische Flüssigkeit im Vakuum verdampft. Die zurückbleibende farblose, blasige Masse war zur Analyse 15 Stunden bei 18° und 0.2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1623 g Substanz: 0.3900 g CO_2 0.0743 g H_2O

$C_{27}H_{24}O_9$ (492.19)	Ber. C 65.83	H 4.91
	Gef. C 65.53	H 5.12

Für die optische Untersuchung diente die alkoholische Lösung.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-10.09^0 \times 1.4182}{1 \times 0.0707 \times 0.8104} = -249.75^0$$

Eine zweite Bestimmung gab $[\alpha]_D^{15} = -248.4°$. Selbstverständlich können diese Zahlen keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, da die Einheitlichkeit der amorphen Substanz zweifelhaft ist. Sie zeigt auch keinen scharfen Schmelzpunkt,

ist in Wasser sehr schwer, in den üblichen organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, aber leicht löslich. Sie reduziert die Fehlingsche Lösung ungefähr so stark, wie die entsprechende Menge Traubenzucker, nur muß man bei der Probe ebenso wie in ähnlichen Fällen durch kurze Verseifung mit kaltem alkoholischem Alkali die Benzoylgruppen teilweise abspalten und dadurch die Substanz in Wasser löslich machen.

p-Brombenzoyl-diaceton-fructose

$C_6H_7O_6 . (C_3H_6)_2 . C_7H_4OBr.$

10 g Diaceton-fructose werden mit 6 g trockenem Chinolin und 8.9 g *p*-Brombenzoylchlorid 4 Stunden auf 70° erhitzt, wobei die ölige Mischung allmählich fest wird. Die Masse wird nun mit 20 ccm Wasser und 100 ccm Äther gelöst, die abgehobene ätherische Schicht erst mit 100 ccm 1 prozentiger Schwefelsäure, dann mit 100 ccm 1 prozentiger Kaliumbikarbonatlösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Der Äther hinterläßt beim Verdampfen eine gelbliche kristallinische Masse, die aus 150 ccm heißem Alkohol umkristallisiert wird. Die Ausbeute betrug 14.9 g oder 87 Prozent der Theorie.

Die Analyse, zu der nochmals aus Alkohol umkristallisiert war, hat leider keine scharfen Zahlen gegeben.

I. 0.1703 g Substanz: 0.3196 g CO_2 0.0810 g H_2O
0.2004 g „ 0.0875 g AgBr

II. anderes Präparal, 3mal aus Ligroin (Sp. 90°) umkristallisiert
0.1601 g Substanz: 0.3001 g CO_2 0.0730 g H_2O
0.2043 g „ 0.0895 g AgBr

$C_{19}H_{23}O_7Br$ (443.14)	Ber. C 51.45	H 5.23	Br 18.04
	Gef. I C 51.18	H 5.32	Br 18.58
	II C 51.12	H 5.10	Br 18.65

Die Substanz schmolz nach geringem Sintern bei 136 bis 137° (korr.). Sie ist leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol und kristallisiert daraus in Prismen oder Nadeln.

p-Brombenzoyl-monaceton-fructose

$C_6H_9O_6 . C_3H_6 . C_7H_4OBr.$

2.5 g *p*-Brombenzoyl-diaceton-fructose werden in 25 ccm Aceton gelöst, mit 15 ccm *n*-Salzsäure versetzt und solange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die entstandene Trübung wieder verschwunden ist. Man fügt dann weitere 10 ccm

n-Salzsäure zu und erwärmt von neuem bis zur Klärung. Wird das Aceton bei ungefähr 50° langsam verdunstet, so kristallisiert die *p*-Brombenzoyl-monaceton-fructose allmählich. Schließlich wird auf 0° abgekühlt. Die Ausbeute betrug dann 2.1 g oder 92 Prozent der Theorie.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt mit Äther gewaschen, dann zweimal aus warmem Methylalkohol umkristallisiert, abermals mit Äther gewaschen und schließlich bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

0.1567 g Substanz: 0.2730 g CO_2 0.0680 g H_2O
0.1878 g „ 0.0871 g AgBr

$C_{16}H_{19}O_7Br$ (403.07)	Ber. C 47.63	H 4.75	Br 19.83
	Gef. C 47.51	H 4.86	Br 19.74

Die Substanz zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie sinterte im Jenaer Kapillarrohr schwach von etwa 203° ab und schmolz zwischen 222—225° (korr.). Sie ist in Wasser äußerst wenig löslich, auch schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin, ziemlich leicht in Essigäther und noch leichter in Alkohol, Aceton und Pyridin. Zum Umkristallisieren eignen sich Methylalkohol und Essigäther.

Tri-(*p*-brombenzoyl)-aceton-fructose
$C_6H_7O_6 . C_3H_6 . (C_7H_4OBr)_3$.

10 g *p*-Brombenzoyl-monaceton-fructose werden mit 8.3 g trockenem Chinolin und 12 g *p*-Brombenzoylchlorid 2 Stunden auf 75° erhitzt, dann die erstarrte Masse durch Schütteln mit Wasser und Äther gelöst, die abgehobene ätherische Schicht in der üblichen Weise mit Schwefelsäure und Kaliumbikarbonat gewaschen, schließlich filtriert und verdunstet. Nach einmaliger Kristallisation aus etwa der achtfachen Menge heißem Alkohol betrug die Ausbeute 16.5 g oder 86 Prozent der Theorie.

Zur Analyse war zweimal aus heißem Methylalkohol umgelöst und bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

0.1560 g Substanz: 0.2676 g CO_2 0.0481 g H_2O
0.1985 g „ 0.1469 g AgBr

$C_{30}H_{25}O_9Br_3$ (768.96)	Ber. C 46 82	H 3.28	Br 31.18
	Gef. C 46.78	H 3.45	Br 31.49

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in trockenem Aceton.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-14.87^0 \times 1.6132}{1 \times 0.0805 \times 0.8164} = -365.0^0$$

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-29.68^0 \times 3.1687}{1 \times 0\,1582 \times 0.8164} = -364.1^0$$

Die Substanz schmilzt bei 142—143° (korr.). Sie ist in Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Äther, Essigäther, Chloroform, Aceton, schwerer in kaltem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Petroläther.

Die durch Hydrolyse der Acetonverbindung mit Salzsäure in essigätherischer Lösung entstehende freie Tri-(*p*-brom-benzoyl)-fructose reduziert die Fehlingsche Lösung stark und bildet eine in Wasser schwer lösliche, amorphe Masse. In den gebräuchlichen organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, ist sie leicht löslich. Da sie nicht kristallisierte, wurde sie nicht analysiert.

Acetyl-diaceton-fructose

$C_6H_7O_6 . (C_3H_6)_2 . C_2H_3O.$

Die Acetylierung der Diaceton-furctose gelingt leicht mit Essigsäureanhydrid und Pyridin.

10 g gepulverte und trockene Diaceton-fructose werden mit einer auf 0° gekühlten Mischung von 7.6 g (2.5 Mol.) trockenem Pyridin und 4.7 g (1.2 Mol.) destilliertem Essigsäureanhydrid bis zur Lösung geschüttelt und verschlossen 14 Stunden bei 0° aufbewahrt. Gießt man die gelbliche Mischung in dünnem Strahl unter Umrühren in 100 ccm Eiswasser, so scheidet sich ein dickes Öl ab, das bald kristallinisch erstarrt. Die abgesaugte Masse wird in 100 ccm warmem Ligroin (Sp. 70/75°) gelöst, nach dem Abkühlen zum völligen Entfernen des Pyridins mit 30 ccm *n*/4-Schwefelsäure kurz geschüttelt und die abgehobene Ligroinlösung auf etwa die Hälfte eingedampft. Beim Kühlen in Kältemischung kristallisiert die Acetyl-diaceton-fructose in farblosen spießartigen Nadeln oder harten Warzen. Ausbeute 8.6 g oder 74 Prozent der Theorie.

Zur Analyse war nochmals aus warmem Ligroin umkristallisiert und bei 1 mm und 56° getrocknet, wobei ein Teil der Substanz bereits sublimierte.

0.1769 g Substanz:	0.3603 g CO_2		0.1194 g H_2O
$C_{14}H_{22}O_7$ (302.18)	Ber.	C 55.59	H 7.34
	Gef.	C 55.55	H 7.55

Für die optische Untersuchung diente die alkoholische Lösung.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-6.56^0 \times 1.7977}{1 \times 0.0832 \times 0.8040} = -176.3^0.$$

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-6.74^0 \times 1.6615}{1 \times 0.0788 \times 0.8040} = -176.75^0.$$

Die Substanz schmilzt bei 76—77°. Wie schon erwähnt, sublimiert sie im Vakuum leicht und läßt sich, auch bei gewöhnlichem Druck, in kleiner Menge destillieren. Geschmack bitter. Sie löst sich in heißem Wasser in nicht unerheblicher Menge und kristallisiert in der Kälte teilweise in langen, glänzenden Nadeln. Eine weitere Menge läßt sich durch Kochsalz fällen. Sie löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin. Auch von den letzteren wird sie in der Wärme ziemlich leicht gelöst und kristallisiert daraus in farblosen, ziemlich starken Nadeln. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

Acetyl-monaceton-fructose
$C_6H_9O_6 . C_3H_6 . C_2H_3O.$

10 g Acetyl-diaceton-fructose werden in 40 ccm Alkohol gelöst und bei 40° mit 40 ccm *n*/3-Schwefelsäure von der gleichen Temperatur versetzt. Die klare Mischung bleibt 1 Stunde bei derselben Temperatur, wird dann mit reinem Bariumkarbonat gegen Kongo neutralisiert, abfiltriert, der Niederschlag nochmals mit warmem Alkohol ausgelaugt und die vereinigten Filtrate unter geringem Druck völlig verdampft. Der Rückstand ist farblos und kristallinisch. Ausbeute 7.3 g, entsprechend 84 Prozent der Theorie. Er wird aus warmem Essigäther umkristallisiert. Zur Analyse war bei 100° und 0.6 mm getrocknet, wobei geringe Sublimation eintrat.

0.1472 g Substanz: 0.2717 g CO_2 0.0933 g H_2O

$C_{11}H_{18}O_7$ (262.14)	Ber.	C 50.35	H 6.92
	Gef.	C 50.34	H 7.09

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-7.00^0 \times 1.7447}{1 \times 0.0840 \times 0.8052} = -180.6^0 \text{ (in Alkohol).}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-7.00^0 \times 2.3999}{1 \times 0.1160 \times 0.8063} = -179.6^0.$$

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 154 bis 155° (korr.). Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, schwerer in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen in warmem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff werden beim Abkühlen gallertig. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

Durch stärkere Hydrolyse, zum Beispiel durch Erhitzen mit *n*/2-Schwefelsäure auf 70°, wird die Acetonverbindung ziemlich rasch in ein Produkt umgewandelt, das Fehlingsche Lösung stark reduziert. Wir vermuten, daß hierbei zuerst die freie Monacetyl-fructose gebildet wird, die allerdings

durch weitere Hydrolyse in Fructose übergehen kann. Es ist uns bisher nicht gelungen, das Acylderivat in reinem Zustand zu isolieren.

Triacetyl-monaceton-fructose
$C_6H_7O_6 . C_3H_6 . (C_2H_3O)_3$.

10 g trockene Acetyl-monaceton-fructose werden mit einem auf 0° gekühlten Gemisch von 11.2 g (3.7 Mol.) trockenem Pyridin und 8.6 g (2.2 Mol.) Essigsäureanhydrid bis zur Lösung geschüttelt und 14 Stunden bei 0° aufbewahrt. Gießt man dann die klare Lösung in feinem Strahl in 100 ccm *n*/4-Schwefelsäure, so fällt ein zähes Öl aus, das bald kristallinisch erstarrt. Es wird scharf abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und in 500 ccm heißem Wasser gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert ein Teil der Substanz. Die unter geringem Druck verdampfte Mutterlauge gibt eine zweite Kristallisation. Ausbeute 9.4 g oder 71 Prozent der Theorie.

Zur Analyse war nochmals aus heißem Wasser umkristallisiert und im Hochvakuum bei 56° getrocknet.

0.1497 g Substanz: 0.2847 g CO_2 0.0889 g H_2O

$C_{15}H_{22}O_9$ (346.18)	Ber. C 52.00	H 6.41
	Gef. C 51.87	H 6.65

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{-5.83^0 \times 1.0644}{1 \times 0.0575 \times 0.8002} = -134.9^0 \text{ (in Alkohol).}$$

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-5.92^0 \times 1.3686}{1 \times 0.0751 \times 0.7956} = -135.6^0.$$

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 99 bis 101° (korr.) und destilliert bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung. Sie kristallisiert aus Wasser in farblosen Prismen, die vielfach zentrisch verwachsen sind. Sie löst sich leicht in den üblichen organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, in denen sie etwas schwerer löslich ist. Sie schmeckt sehr bitter und reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

In der 10fachen Menge einer Mischung von 1 Teil rauchender Salzsäure und 9 Teilen 50prozentiger Essigsäure löst sie sich bei 50° rasch. Erwärmt man dann eine Stunde auf dieselbe Temperatur, so ist das Aceton abgespalten und eine stark reduzierende Substanz entstanden. Wir vermuten, daß diese teilweise aus Triacetyl-fructose besteht, haben sie aber bisher nicht kristallisiert erhalten.

Benzoyl-diacetyl-monaceton-fructose
$C_6H_7O_6 . C_3H_6 . (C_2H_3O)_2 . C_7H_5O.$

5 g trockene Benzoyl-monaceton-fructose werden in 6 g trockenem Pyridin (4.9 Mol.) und 3.8 g destilliertem Essigsäureanhydrid (2.4 Mol.) durch kurzes Erwärmen auf 40° gelöst, sofort wieder abgekühlt und 18 Stunden im Eisschrank verschlossen aufbewahrt. Dann gießt man die Mischung in dünnem Strahl unter gutem Rühren in 100 ccm Eiswasser und arbeitet unter Erneuerung des Wassers das abgeschiedene Öl kräftig durch, bis es zähe und fadenziehend wird. Zur Entfernung der letzten Pyridinreste kann man das Öl mit 150 ccm Ligroin (Sp. 90°) und 10 ccm Essigäther aufnehmen und mit 1prozentiger Schwefelsäure (50 ccm) schnell durchschütteln. Die Lösung wird dann abgehoben, filtriert und im Vakuum zur Hälfte eingedampft. Beim langen Stehen scheiden sich Kristalle ab. Rascher erfolgt die Kristallisation beim Impfen, aber auch hier muß man mehrere Tage stehen lassen, und selbst dann läßt die Ausbeute an kristallisierter Substanz zu wünschen übrig. Nebenher entsteht ein Sirup. Die aus blumenkohlähnlichen Aggregaten bestehende Kristallmasse wird abgepreßt und aus warmem Ligroin (Sp. 90°) umkristallisiert.

Zur Analyse war bei 56° und 0.3 mm getrocknet.

0.1596 g Substanz: 0.3430 g CO_2 0.0864 g H_2O

$C_{20}H_{24}O_9$ (408.19)	Ber. C 58.79	H 5.92
	Gef. C 58.61	H 6.06

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-5.34^0 \times 1.2071}{1 \times 0.0604 \times 0.8054} = -132.5^0 \text{ (in Alkohol).}$$

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-5.32^0 \times 1.4171}{1 \times 0.0708 \times 0.8089} = -131.6^0.$$

Die Substanz sintert gegen 75°, schmilzt bei 77—78° und läßt sich schon bei gewöhnlichem Druck in geringer Menge destillieren. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht und schmeckt bitter. Während sie sich in Wasser nur sehr schwer löst, ist sie in den üblichen organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich.

Acetyl-dibenzoyl-monaceton-fructose
$C_6H_7O_6 . C_3H_6 . (C_7H_5O)_2 . C_2H_3O.$

Acetyl-monaceton-fructose wird mit 2.3 Mol. Chinolin und 2.1 Mol. Benzoylchlorid 12 Stunden bei 55° aufbewahrt und die Masse in der gewöhnlichen Weise aufgearbeitet. Wenn

der nach Entfernung des Äthers im Kolben bleibende Rückstand mit heißem Methylalkohol gelöst und bis zur Trübung mit Wasser versetzt wird, so kristallisiert die Substanz beim Abkühlen in scharfumrissenen Plättchen. Gesamtausbeute 70 Prozent der Theorie.

Zur Analyse wurde die zweimal aus heißem Methylalkohol unter Wasserzusatz umkristallisierte Substanz bei 0.2 mm und 56° getrocknet.

0.1469 g Substanz:	0.3439 g CO_2		0.0746 g H_2O
$C_{25}H_{26}O_9$ (470.21)	Ber. C 63.80		H 5.57
	Gef. C 63.85		H 5.68

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-21.34^0 \times 2.0658}{2 \times 0.1023 \times 0.8014} = -269.4^0 \text{ (in Alkohol)}$$

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{-5.33^0 \times 1.4422}{0.5 \times 0.0712 \times 0.8014} = -269.4^0$$

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 108—109 (korr.). Sie ist in Wasser äußerst schwer löslich und wahrscheinlich deshalb auch geschmacklos. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin löst sie sich leicht.

Acetyl-di(*p*-brombenzoyl)-aceton-fructose
$C_6H_7O_6 . C_3H_6 . (C_7H_4OBr)_2 . C_2H_3O.$

Löst man 2 g Acetyl-monaceton-fructose in 2.6 g trockenem Chinolin (2.6 Mol.), fügt 3.7 g *p*-Brombenzoylchlorid zu (2.2 Mol.) und erwärmt auf 60°, so beginnt schon nach etwa einer halben Stunde eine Kristallisation, und nach 3 Stunden ist die Masse ganz fest geworden. Man löst in Wasser (10 ccm) und Äther (40 ccm), wäscht die abgehobene ätherische Schicht erst mit 2prozentiger Schwefelsäure (60 ccm), dann mit 2prozentiger Kaliumbikarbonatlösung (75 ccm) und endlich mit 100 ccm Wasser. Wird schließlich die filtrierte ätherische Lösung verdampft, so bleibt die Acetyl-di(*p*-brombenzoyl)-aceton-fructose in fast quantitativer Ausbeute kristallinisch zurück. Bei langsamem Abdunsten der ätherischen Lösung entstehen ½ cm große Kristalle. Zur Analyse war zweimal aus heißem Alkohol umkristallisiert.

0.1498 g Substanz:	0.2628 g CO_2		0.0537 g H_2O	
0.2022 g „	0.1223 g AgBr			
$C_{25}H_{24}O_9Br_2$ (628.03)	Ber. C 47.77		H 3.85	Br 25.45
	Gef. C 47.85		H 4.01	Br 25.74

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-23.53^0 \times 2.8167}{2 \times 0.1408 \times 0.8171} = -288.0^0 \text{ (in Aceton)}$$

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-23.45^0 \times 3.8843}{2 \times 0.1939 \times 0.8149} = -288.2^0$$

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 146 bis 147° (korr.). Sie ist in Wasser kaum löslich und schmeckt nicht. Sie löst sich ziemlich leicht in Essigäther, Benzol und noch leichter in heißem Alkohol.

Triacetylgalloyl-diaceton-fructose
$C_6H_7O_6 . (C_3H_6)_2 . [CO . C_6H_2 . (C_2H_3O_2)_3]$.

10 g Diaceton-fructose werden in 23 g trocknem Chloroform und 6.4 g trocknem Chinolin gelöst, und nach Zusatz von 13.3 g pulverisiertem Triacetylgalloylchlorid[8]) in verschlossener Flasche 60 Stunden auf 60° erwärmt. Jetzt wird die klare, schwach gelbliche Mischung mit 100 ccm 1 prozentiger Salzsäure durchgeschüttelt, die abgehobene Chloroformschicht noch mit Wasser gewaschen, dann filtriert und unter vermindertem Druck verdampft. Löst man den Rückstand in 300 ccm warmem, trockenem Äther, so bleiben etwa 2 g eines bräunlichen Pulvers zurück, das nicht näher untersucht wurde. Zur Zerstörung von Säureanhydrid, das bei der Reaktion entstehen kann, wird nun die filtrierte ätherische Lösung 20 Stunden mit der gleichen Menge Wasser auf der Maschine geschüttelt. Dabei entsteht eine Emulsion, zu deren Beseitigung man Essigäther zufügt. Die ätherische Schicht wird wiederholt mit je 100 ccm einer 2 prozentigen Kaliumbikarbonatlösung geschüttelt, um alle Säure zu entfernen, dann mit Wasser mehrmals gewaschen, filtriert und unter vermindertem Druck verdampft. Den zum Teil öligen Rückstand löst man in der 16 fachen Menge (400 ccm) heißem Methylalkohol. Beim längeren Stehen scheiden sich aus der kalten methylalkoholischen Lösung gut ausgebildete Prismen ab. Es ist aber zweckmäßiger, erst die methylalkoholische Lösung unter vermindertem Druck auf etwa $^1/_6$ einzuengen, wobei schon starke Kristallisation erfolgt. Bei Aufarbeitung der Mutterlauge betrug die Ausbeute 14.3 g gut kristallisierter Substanz oder 69 Prozent der Theorie.

Zur Analyse wurde dieses Produkt nochmals in etwa 20 Teilen warmem Methylalkohol gelöst, und durch starkes Abkühlen kristallisiert.

---

[8]) Sitzungsber. Akad. d. Wiss. Berlin 1916, 572.

0.1454 g Substanz: (bei 100° und 0.3 mm über Pentoxyd getrocknet)
0.2967 g CO_2 0.0779 g H_2O

$C_{25}H_{30}O_{13}$ (538.24) Ber. C 55.74 H 5.62
Gef. C 55.65 H 5.99

Das Drehungsvermögen wurde in trockenem Aceton bestimmt.

$$\text{(Conc = 5 Prozent)} \quad [\alpha]_D^{16} = \frac{-4.81^0 \times 2.7549}{1 \times 0.1379 \times 0.8121} = -118.33^0.$$

$$\text{(Conc = 1 Prozent)} \quad [\alpha]_D^{20} = \frac{-0.94^0 \times 2.2795}{1 \times 0.0228 \times 0.7953} = -118.17^0.$$

Die Substanz zeigt geringes Sintern von etwa 154° an und schmilzt bei 157—159° (korr.). Sie ist in Wasser fast unlöslich. Aus warmem Methylalkohol und Aceton kristallisiert sie in hübschen Prismen bzw. Nadeln. Sie ist leicht löslich in Essigäther und Benzol, sehr leicht in Chloroform, ziemlich schwer dagegen in kaltem Alkohol und Äther, und fast unlöslich in Petroläther.

Galloyl-diaceton-fructose
$C_6H_7O_6 . (C_3H_6)_2 . C_7H_5O_4.$

Die Verseifung der Acetylverbindung durch Alkali muß bei Luftabschluß erfolgen. Man übergießt 15 g gepulverte Triacetylgalloyl-diaceton-fructose in einem Kolben, durch den Wasserstoff geleitet wird, mit 140 ccm Alkohol und läßt, wenn alle Luft verdrängt ist, aus einem Tropftrichter binnen 10 Minuten 112 ccm 2 *n*-Natronlauge unter starkem Umschütteln zutropfen. Dabei tritt nur sehr geringe Erwärmung ein. Die Substanz geht binnen wenigen Minuten in Lösung, und die Farbe der Mischung schlägt von Grünlichgelb über Gelb in Braun um. Man fügt nun 95 ccm Wasser zu und läßt eine Stunde stehen, während dauernd ein Wasserstoffstrom das Gefäß durchstreicht. Schließlich wird, auch noch im Wasserstoffstrom, mit *n*-Schwefelsäure gegen Lackmus neutralisiert und dann der Alkohol ohne weitere Vorsichtsmaßregeln unter geringem Druck abdestilliert. Dabei scheidet sich ein Teil der Galloyl-diaceton-fructose als bräunlicher Sirup ab. Sie wird mit Essigäther extrahiert, diese Lösung abgehoben, mit wenig Wasser gewaschen, filtriert und unter geringem Druck verdampft. Dabei bleibt ein amorpher, bräunlicher Rückstand. Übergießt man ihn mit 60 ccm Chloroform, so geht er allmählich in Lösung, aber schon nach kurzer Zeit findet die Abscheidung eines mikrokristallinen Niederschlages statt. Wenn die ganze, amorphe Masse in dieser Weise umgewandelt ist,

wird der Kristallbrei scharf abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Bei Verarbeitung der Mutterlauge betrug die Ausbeute 10.8 g oder 94 Prozent der Theorie.

Zur Reinigung wurden 9 g in 45 ccm Essigäther gelöst und die filtrierte Flüssigkeit mit 100 ccm Petroläther vermischt. Läßt man diese Flüssigkeit nach Eintragen von Impfkristallen langsam verdunsten, so scheiden sich allmählich mikroskopische Nädelchen ab, die meist zu Aggregaten verwachsen sind.

Zur Analyse wurden sie bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

0.1276 g Substanz:	0.2590 g CO_2		0.0692 g H_2O
$C_{19}H_{24}O_{10}$ (412.19)	Ber. C 55.31		H 5.87
	Gef. C 55.36		H 6.07

Für die optische Untersuchung diente die Lösung in trockenem Aceton.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-5.75^0 \times 2.2569}{1 \times 0.1130 \times 0.8131} = -141.24^0$$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-5.78^0 \times 1.7721}{1 \times 0.0886 \times 0.8153} = -141.79^0.$$

Die Substanz hat keinen konstanten Schmelzpunkt. Sie sintert im Kapillarrohr aus Jenaer Glas von ungefähr 180 an und schmilzt unter gelinder Bräunung bei 199—200° (korr.). Sie schmeckt sehr bitter und schwach adstringierend. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Essigäther, Äther, schwerer in Chloroform, Ligroin und kaltem Wasser, fast gar nicht in kaltem Benzol und Petroläther. Aus den meisten Lösungsmitteln kommt sie beim Verdunsten amorph heraus. Benzol- und Chloroformlösung gaben allerdings Nädelchen, aber sie nehmen so wenig auf, daß sie für die praktische Kristallisation nicht geeignet sind. Löst man dagegen in Äther, fügt Chloroform zu und läßt dann im Exsikkator verdunsten, so findet im Laufe von einigen Tagen reichliche Kristallisation statt. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Farbe.

Monogalloyl-fructose

$C_6H_{11}O_6 . CO . C_6H_2(OH)_3$.

Gibt man 5 g Galloyl-diaceton-fructose zu 50 ccm *n*/2-Schwefelsäure von 70°, so entsteht beim Umschütteln binnen weniger Minuten eine klare Lösung, die 1½ Stunden bei derselben Temperatur aufbewahrt wird. Nach dem Abkühlen auf 0° wird die schwach gelbliche Lösung mit *n*-Natronlauge neutralisiert und unter geringem Druck verdampft. Der Rück-

stand wird mit lauwarmem Alkohol mehrmals ausgezogen und die filtrierte Lösung unter vermindertem Druck abermals zur Trockne gebracht. Der farblose Rückstand ist schaumig und amorph. Die Ausbeute ist sehr gut.

Zur Kristallisation wurde dieses Produkt in wenig warmem Propylalkohol gelöst, filtriert, im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eingeengt und an der Luft langsam verdunstet. Nach ungefähr zwei Tagen war die ganze Menge in verfilzten Nadeln kristallisiert.

Zur Analyse wurde hydraulisch abgepreßt, nochmals auf die beschriebene Weise aus Propylalkohol umkristallisiert und wieder abgepreßt. Für die Verbrennung war bei 56° im Hochvakuum getrocknet, wobei erheblicher, aber bei verschiedenen Präparaten wechselnder Gewichtsverlust eintrat.

0.1568 g Substanz: 0.2696 g CO_2 0.0675 g H_2O
0.1960 g „ (anderes Präparat): 0.3389 g CO_2 0.0900 g H_2O

$C_{13}H_{16}O_{10}$ (332.13) Ber. C 46.97 H 4.86
Gef. C 46 89 H 4.82
C 47.16 H 5.14

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-3.86^0 \times 2.2317}{1 \times 0.1054 \times 1.0169} = -80.4^0 \text{ (in Wasser).}$$

Eine zweite Bestimmung gab $[\alpha]_D^{18} = -80.9°$. Mutarotation wurde nicht beobachtet.

Beim Erhitzen im Kapillarrohr tritt schon bei 110° Sinterung und bei 150—155° starkes Aufschäumen ein. Die Monogalloyl-fructose löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, Propylalkohol, Pyridin, schwer in Essigäther, Aceton, Benzol, Acetylentetrachlorid und ist in Äther, Petroläther und Chloroform fast unlöslich. Beim spontanen Eindunsten der acetonischen und wässerigen Lösungen entstehen feine Nadeln.

Die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus neutral. Sie schmeckt nur schwach bitter und reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen stark. Die alkoholische Lösung gibt mit einer 10prozentigen alkoholischen Lösung von Kaliumacetat sofort einen farblosen, amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen zähflüssig wird. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung sehr starke Blaufärbung hervor. Eine 5prozentige wässerige Lösung gibt mit den wässerigen Lösungen von Pyridin, Chinin- und Brucinacetat oder auch einer 1prozentigen Leimlösung keine Fällungen.

In allen diesen Reaktionen gleicht die Monogalloyl-fructose der entsprechenden Monogalloyl-glucose. Sie unterscheidet sich aber von dieser durch die Gallertebildung mit Arsensäure.

Versetzt man nämlich ihre 25 prozentige alkoholische Lösung mit der gleichen Menge einer 10 prozentigen alkoholischen Lösung von Arsensäure, so gesteht die Mischung rasch zu einer dicken Gallerte. Auch bei Anwendung einer 10 prozentigen Lösung der Galloylverbindung ist die Gallertbildung noch deutlich, aber das Gemisch gesteht nicht mehr. Da die Monogalloyl-glucose die Erscheinung nicht zeigt[9]), so ergibt sich, daß diese von kleinen Unterschieden der Zusammensetzung abhängig ist. In Einklang damit steht die Beobachtung, daß die Galloyl-diaceton-fructose die Gallertbildung auch nicht gibt. Anderseits haben wir gefunden, daß die letzte Verbindung im Gegensatz zu der Galloyl-fructose in fast 1 prozentiger wässeriger Lösung sowohl mit wässerigen Lösungen von Pyridin (20 Prozent) wie von Brucinacetat (10 Prozent Brucin) milchige Trübungen bildet.

---

[9]) E. Fischer und M. Bergmann, Sitzber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1916, 571.

Synthetische, kristallisierte, teilweise acylierte Zucker.

* Im experimentellen Teil beschrieben. Literatur bis Januar 1917.

Verbindung	Schmelzpunkt	Methode	Literatur
[l-Rhamnose-tribenzoat]	nicht einh.	Baumann	Raymann, Bull. (2) 47, 673 (1887)
*d-Glucose-monobenzoat + H_2O	104—106°	E. Fischer	Fischer u. Noth, Berl. Akad. 1916, 1299
*d-Glucose-dibenzoat	145—146°	über	Fischer u. Noth, Berl. Akad. 1916, 1311
d-Glucose-tribenzoat + CCl_4 . . .	65—80°	Acetonverbindungen	Fischer u. Rund, Ber. 48, 100 (1916)
Glucose-tribenzoat	> 80°	Baumann	Kueny, Z. f. physiol. Chem. 14, 345 (1890)
*d-Glucose-tetrabenzoat	119—120°	aus Acylhalogenverbindg.	Fischer u. Noth, a. a. O. S. 1306
Glucose-tetrabenzoat	125—141°	Baumann	Kueny, a. a. O. 14, 344 (1890)
d-Glucose-tetracetat	118°	aus Acylhalogenverbind.	Fischer u. Delbrück, Ber. 42, 2778 (1909)
	120°		Fischer u. Heß, Ber. 45, 914 (1912)
Glucose-tetracetat	98°	Liebermann	Istrati u. Edeleanu, C 1892, I, 624
		Essreanhydr. + $ZnCl_2$ + Eisess.	Law, C 1908, I, 1831
d-Fructose-tetrabenzoat	108°	Baumann	Skraup, M 10, 397 (1889)
d-Fructose-tetracetat	132°	?	Jaeger, C 1909, I, 271
Fructose-tetracetat	?	Essreanhydr. + $ZnCl_2$ bei 0°	Hudson u. Brauns, C 1916, I, 604
*Monogalloyl-d-fructose	zers.	Fischer	Fischer u. Noth, a. a. O. S. 1326
Galactose-tetracetat	145°	aus Acylhalogenverbindg.	Skraup u. Kremann, M 22, 1045—1048 (1901)

Berücksichtigt man die Darstellungsmethoden der aufgezählten Stoffe, so erscheint die Einheitlichkeit bei einzelnen nicht vollkommen sichergestellt.

Die Aufzählung zahlreicher kristallisierter, teilweise acylierter Disaccharide würde den Rahmen dieser Arbeit überschreiten.

Übersicht
und
Zusammenstellung der neu beschriebenen Körper.

Geschichtliche Einleitung.

Theoretischer Teil: Aufgabe, Methoden, Ergebnisse, Vorkommen teilweise acylierter Zucker, Bildung, Isolierung.

Experimenteller Teil:

I. *d*-Glucose

1. Benzoyl-diaceton-glucose.
2. Benzoyl-monaceton-glucose.
3. Monobenzoyl-glucose: Hydrat, Wasserfrei, Rückacetonylierung, Verhalten gegen Phenylhydrazin (Benzoyl-glucose-phenylhydrazon, Glucosazon). Vergleich mit dem Vacciniin.

---

4. Tetrabenzoyl-glucose.

---

5. Acetyl-diaceton-glucose.
6. Acetyl-monaceton-glucose.
7. Acetyl-dibenzoyl-monaceton-glucose.
8. Dibenzoyl-glucose; *p*-Brombenzoylierung.

II. *d*-Fructose.

A. Eine Säure eingeführt:

9. Benzoyl-diaceton-fructose.
10. Benzoyl-monaceton-fructose.
    Tribenzoyl-monaceton-fructose } nicht kristallisiert.
    Tribenzoyl-fructose }
11. *p*-Brombenzoyl-diaceton-fructose.
12. *p*-Brombenzoyl-monaceton-fructose.
13. Tri-(*p*-brombenzoyl)-monaceton-fructose.
    Tri-(*p*-brombenzoyl)-fructose, nicht krist.
14. Acetyl-diaceton-fructose.
15. Acetyl-monaceton-fructose.
    (Acetyl-fructose, nicht krist.)
16. Triacetyl-monaceton-fructose.
    (Triacetyl-fructose, nicht krist.)

B. Gemischt acyliert.

17. Benzoyl-diacetyl-monaceton-fructose.
18. Acetyl-dibenzoyl-monaceton-fructose. Dibenzoylfr. (S. 14.)
19. Acetyl-di-(*p*-brombenzoyl)-monaceton-fructose.

C. Galloylkörper.

20. Triacetylgalloyl-diaceton-fructose.
21. Galloyl-diaceton-fructose.
22. Monogalloyl-fructose.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin von Pfingsten 1915 bis Weihnachten 1916 auf Anregung und unter Leitung Seiner Exzellenz, des Herrn Geheimrats Prof. Dr. Emil Fischer ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Seiner Exzellenz meinen ergebensten Dank für seine vielseitige Unterstützung und das rege Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte, auszusprechen.

Auch seinem Assistenten, Herrn Dr. Max Bergmann bin ich für manchen guten Rat in Dankbarkeit verbunden.

Indem Herr Dr. C. Griebel bereitwilligst den Rest seiner Vacciniinpräparate zur Verfügung stellte, ermöglichte er, schon jetzt den Vergleich des Vacciniins mit der synthetischen Monobenzoyl-glucose durchzuführen.

Herr Prof. Dr. F. Pregl in Graz hatte die Güte, uns bei derselben Aufgabe durch zwei Mikroanalysen zu unterstützen.

Beiden Herren bin ich zu verbindlichstem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 27. Dezember 1892 wurde ich, Hartmut Noth, in Berlin geboren, als Sohn des Kaufmanns Karl Noth und seiner Frau Antonie geb. Röhrborn. Ich wurde im evangelischen Glauben getauft. Von meinem vierten Jahre ab lebten meine Eltern in St. Margrethen im schweizerischen Rheintal. Ich besuchte dort die Volksschule, dann die Sekundarschule des Nachbarortes Rheineck, und kam 1907 in die dritte Klasse des Gymnasiums der Kantonsschule St. Gallen. Schon nach kurzer Zeit erlitt mein Studium durch eine Nierenentzündung, die mich während dreier Jahre am Schulbesuche hinderte, eine schwere Schädigung. Unter der zielbewußten Sorgfalt des Herrn Direktor Dr. Schmidt (St. Gallen) und seiner Lehrer gelang es jedoch, in seinem Institut in kurzer Zeit das Versäumte nachzuholen. Im Herbst 1912 bestand ich die Maturitätsprüfung vor der Eidgenössischen Maturitätskommission.

Kurz darauf bezog ich als Student der Chemie die Univerversität Zürich, und nahm dort während zwei Semestern teil an den Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren Abeljanz, Grubenmann, Kleiner, Schinz, Werner und Zermelo. Die folgenden Semester studierte ich an der Universität Berlin. Am Anfang des Krieges stand ich kriegsfreiwillig beim 4. Garde-Regiment zu Fuß, später mit dem Reserveinfanterieregiment Nr. 201 in Flandern. Ein heftiger Ausbruch der Nierenentzündung bewirkte schon im ersten Kriegswinter meine Entlassung. Im Sommersemester 1915 konnte ich mein Studium in Berlin fortsetzen, beendete das Verbandsexamen im I. Chemischen Institut, und arbeitete zuletzt in dem Privatlaboratorium seiner Exzellenz des Herrn Geheimrat Fischer. Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten Branka, Biedermann, Eberstadt, Engler, Eucken, Fischer, Haberlandt, Liebisch, F. E. Schulze, v. Staff, Stremme, Stumpf und Wichelhaus.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 3. Mai 1917.